

超球面探索法による六方晶窒化ホウ素構造の自動探索
及び密度汎関数強束縛近似法を用いた
高速プログラムの開発によるベンゼンの異性体探索

平成 28 年 3 月

和歌山大学大学院システム工学研究科

時子山 宏明

An Automated Exploration of Hexagonal
Boron Nitride Structures Using the Scaled
Hypersphere Search Method and
Exploration of Isomers of Benzene by
Developing a Fast Program Using the
Density Functional Tight Binding Method

March 2016

Graduate school of Systems Engineering,
Wakayama University
Hiroaki Tokoyama

目次

概要.....	3
Abstract	4
1 序論.....	5
1-1 研究の目的	5
1-2 超球面探索法	5
1-3 異性体探索の歴史.....	5
1-4 超球面探索法	8
1-5 化学反応経路自動探索法 (GRRM プログラム)	12
1-5-1 大きな非調和下方歪みを優先して追跡する方法 (<i>I</i> -ADDF 法)	13
1-5-2 その他.....	13
1-6 本論文の構成	15
2 超球面探索法を用いた窒化ホウ素結晶多形の探索	17
2-1 結晶多形探索の背景	17
2-2 窒化ホウ素の歴史的背景	17
2-3 B_1N_1	20
2-4 B_2N_2 での初期構造	22
2-5 低い計算レベル (SVWN5/STO-3G) での探索結果	22
2-6 代表的な各多形の構造	24
2-7 菱面体型窒化ホウ素 (rBN) の構造	24
2-8 六方晶窒化ホウ素 (hBN(<i>Bk</i>)) の構造	25
2-9 ウルツァイト窒化ホウ素 (wBN) の構造.....	25
2-10 立方晶窒化ホウ素 (cBN) の構造.....	26
2-11 5H ポリタイプの窒化ホウ素 (5H-BN) の構造.....	26
2-12 より高い計算レベル (M06L/6-31G(d)) での構造最適化	27
3 GRRM / SCC-DFTB プログラムの開発	30
3-1 密度汎関数強束縛近似 (DFTB) 法.....	30
3-2 DFTB 法と超球面探索法を連結するインターフェースの作成.....	31
3-3 SCC-DFTB レベルと他の計算レベルとの比較検討 ～ホルムアルデヒドの異性化経路探索～	34
3-3-1 Gaussian を用いたホルムアルデヒドの異性化経路探索	34
3-3-2 GRRM/Gaussian 及び SCC-DFTB プログラムを用いたホルムアルデヒドの異性化経路探索.....	34
3-3-3 20 種類の計算方法によるホルムアルデヒドの異性化経路計算結果の比較	35

3-4	GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いた結晶構造予測	46
3-5	炭素原子.....	46
3-5-1	計算方法.....	46
3-5-2	計算結果.....	47
3-5-3	6個の新規結晶構造の詳細	49
3-6	GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いた際に必要な計算時間.....	50
3-7	GRRM/SCC-DFTB 法による探索と従来の GRRM/DFT 法による探索で得られた結晶多形の比較	51
4	C ₆ H ₆ の異性体探索	54
4-1	歴史と背景.....	54
4-2	C ₆ H ₆ の異性体探索の歴史	54
4-3	ベンゼンの歴史的背景及び代表的な異性体例.....	56
4-4	GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いた C ₆ H ₆ の異性体探索.....	59
4-5	C ₆ H ₆ の初期構造	60
4-6	C ₆ H ₆ の探索方法	60
4-7	GRRM/SCC-DFTB プログラムの探索結果	60
4-8	B3LYP/6-311G(d,p) で構造最適化計算した C ₆ H ₆ の異性体	62
4-9	C ₆ H ₆ の異性体を B3LYP/6-311G(d,p) レベルで計算した構造最適化結果.....	62
4-10	非原子価異性体のカルベン構造とビラジカル構造.....	66
4-11	形式的な超原子価構造	69
4-12	異性体である EQ51 と EQ813	71
4-13	C ₆ H ₆ の異性化異経路及びアセチレン三量体からベンゼンへの反応機構.....	73
5	結論.....	76
	引用文献	78
	発表論文.....	84
	講演目録.....	85
	謝辞.....	90

概要

2004 年に大野・前田により開発された非調和下方歪み (ADD) に基づく超球面探索法 (SHS 法) を元にした化学反応経路自動探索 (GRRM) プログラムは一般的には分子の異性体や反応経路の探索に用いられてきている。この手法を山門、時子山、前田、大野は結晶構造の探索に適用することを提唱し、炭素原子 4 個をユニットセル中にランダムに配置した初期構造から出発し、格子定数も変数として周期的境界条件を用いた結晶多形の探索を I-ADD 法 (ADD の大きい経路を優先して探索するという限定探索法) を用いて行っており、その結果、実験で知られているグラファイト、ダイヤモンド、ロンボヘドラルグラファイトやヘキサゴナルダイヤモンドの合計 4 個の多形に加え、新たに 4 個の新規の結晶多形が得られている。

本研究では、同様の方法で窒化ホウ素 (BN) に対してランダムな初期構造から探索を行った。結果として、六方晶の BN が 7 個得られ、そのうち、既知である *Bk* 及び *B12-I* タイプの hBN に加え、新規な 2 分類 4 種の結晶多形を得ることが出来た。これらのうち 2 分類 2 種は単純に層の積層タイプを組み替えるだけでは説明できない複雑な積層タイプであった。これらの探索には炭素原子で 1 年間、BN で 5 ヶ月という長い時間を要した。

そこで、筆者は SHS 法を用いた異性体探索において、計算時間を短縮するために半経験的分子軌道法である密度半関数強束縛近似 (SCC-DFTB) 法を用いた GRRM/SCC-DFTB プログラムの開発を行った。そのプログラムを用いて上述の炭素原子について周期的境界条件を課して探索を行った。高速化したことによって、限定探索ではなく全面探索を 1 ヶ月半で行うことが出来るようになった。実験で知られているグラファイトなどを含む 4 個の結晶多形及び分子軌道法を用いて探索して得られている上述の新規多形 1 個以外に 6 個の新規結晶多形を得ることが出来た。

GRRM/SCC-DFTB プログラムでは MP2/6-311G(d,p) レベルで探索を行った場合と比べて計算時間が気体分子の C_6H_6 の場合で 310 倍高速化し、異性体の探索結果においてより精度の高い計算レベルと概ね似た結果を示し、安定なエネルギー領域において効率よく探索を行うことが出来るようになった。

C_6H_6 は様々な異性化経路探索が古くから興味を持たれている。今回、筆者が開発した GRRM/SCC-DFTB 法を用いて、 C_6H_6 の異性体の限定探索及び全面探索を行った。 C_6H_6 では最安定構造と予想されるベンゼン等を含む 7062 個の平衡構造 (equilibrium structure; EQ) と多数の遷移構造 (transition structure; TS) との反応経路を約 1 年と数ヶ月で自動的に得、エネルギーの EQ 番号依存性としてみると連続的な曲線が得られた。それら約 7000 個の EQ に対して、密度汎関数法である B3LYP/6-311G(d,p) レベルで構造最適化を行うと、約 1/3 の 2004 個が得られた。その 2004 個は実験的に知られている 30 個の異性体を全て含む 217 個の原子価異性体をはじめ非原子価異性体や 2 分子クラスターや 3 分子クラスターであった。また、原子価異性体では異性体探索でよく用いられておりグラフ理論を用いている MOLGEN プログラムで得られる異性体の結果とも良い一致を示した。また、今回得られた非原子価異性体の中で通常の 4 価を超えている可能性がある炭素原子を含むピラジカルやカルベンなどの異性体が 22 個得られた。 C_6H_6 の代表的な異性体であるベンゼン、ベンズバレン、プリズマン、デュワーベンゼン、フルベンの合計 5 個を繋ぐ異性化経路が見つかった。さらに、アセチレン 3 分子からベンゼンへの合成経路も見つかった。これは従来 Repé 反応として知られている反応を触媒無しで行うことに相当し、これまで知られていない反応経路である。

GRRM/SCC-DFTB プログラムを開発したことで、今まで探索が困難であった分子まで異性化経路を探索することが出来るようになり、様々な合成ルートや新しい異性体を探索することを可能にした。

Abstract

Global Reaction Route Mapping (GRRM) program (using anharmonic downward distortion following (ADDF) method), which is based on scaled hypersphere search (SHS) method developed by Ohno and Maeda in 2004, have been mainly applied for searching isomers and reaction pathways. In 2009, Yamakado, Tokoyama, Maeda, and Ohno did automated exploration of equilibrium structures (EQs) for Carbon by applying ADDF method. Crystal structures of EQs and transition structures (TSs) for carbon atoms were searched by applying the SHS method to the lattice vectors as to the atomic coordinates. Total energy of the unit cell of each structure was calculated by using Gaussian09, which can treat periodic boundary condition. Four polymorphs known as Graphite, Diamond, Rhombohedral Graphite, Hexagonal Diamond, and new four polymorphs were obtained in about one year.

In this thesis firstly, the author searched the structures of Boron nitride (BN) from a random initial structure by using the same method. Obtained seven crystal polymorphs were hexagonal BN (h-BN) including known *Bk* and *B12-I* type and new two kinds of four polymorphs. Two polymorphs of two kinds in these four new polymorphs have a bit more complex stacking structures. Since the full-ADD following (*f*-ADDF) by the GRRM program is quite time consuming, the large-ADD following (*l*-ADDF) method for the preferential search of lower energy structures was employed. Even with this *l*-ADDF treatment, the total computation time was as long as about five months.

To reduce the calculation time, the author developed GRRM/SCC-DFTB program with Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (SCC-DFTB) method using GRRM. Computational time for SCC-DFTB calculations was reduced to ca. 1/310 of that for MP2/6-311G(d,p) calculations in case of C₆H₆.

An ADDF search on the PES of the lowest singlet state for C₆H₆ was performed by using this program starting from a randomly generated structure, and the authors obtained 7062 EQs at SCC-DFTB calculation level. Further optimization at the level of B3LYP/6-311G(d, p) gave 2004 EQs. Obtained EQs were assigned as 217 valence isomers, 928 non-valence isomers, 798 two-component clusters (wbf2), and 66 three-component clusters (wbf3). All of the experimentally known 30 isomers of benzene were searched as valence isomers by the ADDF/SCC-DFTB method. This 217 valence isomers were comparable for the number searched by using Molgen, which is using the graph theory. 22 formally hypervalent molecules including pentacoordinated carbon atoms were discovered among non-valence isomers. The reaction pathways connected five representative isomers (benzene, benzvalene, prismane, Dewar Benzene, and fulvene) were searched. In addition, a route that affords benzene from three acetylene molecules without catalyst has been suggested.

The GRRM/SCC-DFTB program is helpful to survey uncultivated isomers and reaction pathways.

1 序論

1-1 研究の目的

ある分子の異性体の探索を行うことや、固有反応座標 (intrinsic reaction coordinate; IRC) を探索することは、数原子からなる分子に対してすら従来難しかった。しかし、超球面探索 (scaled hypersphere search; SHS) 法が 2004 年に大野、前田により開発された¹ことにより数原子の異性体探索を容易に行うことができるようになった。そこで用いられているのが非調和的下方歪 (anharmonic downward distortion; ADD) に着目した探索方法で化学反応経路自動探索 (GRRM) プログラムの中で使われている anharmonic downward distortion following (ADDF) 法である。筆者はまず、GRRM プログラムを用いて、窒化ホウ素の新しい多形を 2 種類発見することが出来た²。しかし、エネルギーやエネルギーの一次微分 (勾配; gradient) やエネルギーの二次微分 (ヘシアン; hessian) を非経験的分子軌道 (*ab initio*) 法で取得する場合、非常に計算時間がかかる。そこで、本研究では計算速度を大幅に短縮するための手法を開発することを目的とした。そのために、SHS 法と電荷を自己無撞着にする SCC オプションを用いた密度汎関数強束縛近似法 (Self consistent charge-Density functional based tight-binding; SCC-DFTB) 法³を連結した GRRM/SCC-DFTB 法を開発した⁴。

この手法により計算時間を短縮化することに成功した結果、それにより、12 原子から成るベンゼン C_6H_6 の異性体の探索を行い、新しい異性化経路も見いだした⁵。

1-2 超球面探索法

1-3 異性体探索の歴史

ある化合物が生成、もしくは分解する過程は化学反応経路と呼ばれており、実験化学においても理論化学においても重要である。化学現象を理論的に理解するためにはその化合物を構成する原子集団としてのポテンシャルエネルギーを、シュレーディンガー方程式を用いて求め、ポテンシャルエネルギーの極小値から平衡構造 (equilibrium structure; EQ) や一次鞍点から遷移構造 (transition structure; TS) を求め、また TS からの最急降下経路に対応する固有反応経路を探索する必要がある。分子が N 個の原子からなる時には構造を記述する変数の数 (自由度) は非直線分子の場合 $3N-6$ である。 N 原子系のポテンシャルエネルギー面 (potential energy surface; PES) はこれらの構造変数に対する超曲面となっており、PES 上の各 EQ は、分子の異性体や会合錯体に対応し、それらは TS を介して固有反応座標 (intrinsic reaction coordinate; IRC) で繋がっている⁶。また、EQ から原子の集団が TS を介してあるいは TS を介さずより小さな原子集団に分解する解離チャンネル (dissociation channel; DC) に繋がる IRC も存在

する。その反応経路は逆に言えば DC から EQ へ繋がる副産物を生じない合成反応経路に相当する。(今回、例えば C_6H_6 について、アセチレン 3 分子から C_6H_6 への触媒無しでの合成経路を見出している。)

つまり、EQ を次から次へと探索することは、多様な異性体や解離生成物を次から次へと探索することに相当する。従来、異性体の探索は原子数が 3 個までならそれらを解くことは可能であったが、4 原子以上になると計算量が膨大になるため、ほとんど不可能であると言われてきた。⁷ (原子数が 3 個 (つまり構造変数が 3 個) である際に、各変数に対して 100 個取得すると、3 次元の格子点の数は $(100)^3 = 10^6$ 個であり、1 サンプリング当たり 1 秒でエネルギーが計算出来たとすると 10^6 秒、つまり約 12 日で計算が終わることになる。しかし、原子数が 4 個になると $(100)^4 = 10^8$ 秒、つまり約 3 年以上かかる計算になってくる。) ある初期構造から 1 個の EQ を見つけ出すには容易で、構造最適化法を適用すれば出来る。しかし、すべての EQ を求めることは、多数の初期値の組を要することや、隣接する TS を探索するのが困難なことから従来は非常に難しかった。

TS を探索する方法については過去に様々な方法が報告されてきている。EQ 点は PES 上のエネルギー極小点であり、TS もエネルギーの一次微分 (勾配; gradient) が 0 になる場所である。しかし、エネルギーの二次微分 (ヘシアン; hessian) は EQ ではすべて正になるのに対して、TS では 1 つが負になる。一次微分はすべて 0 になり、そのヘシアンの負の値が n 個である鞍点は、 n 次の鞍点と呼ばれ、1 次の鞍点が TS である。TS は地形で例えるなら峠道の頂上を意味する。つまり、EQ が窪地で、TS が峠である。EQ から TS を経由して、どう隣接する EQ と繋がっているか IRC を一般的に辿る方法が従来知られていなかった。

従来の異性体探索では色々な初期構造を仮定して、構造最適化を繰り返していくという非常に単純な探索アルゴリズムであるサンプリング法が提案されている。⁸ この方法ではコンピューターで乱数により発生させたサンプリング点を初期構造として多数生成し、極小点を探し出すことで、ポテンシャル面上に存在する EQ を見つけていくことが出来る。しかし、ポテンシャル面上の EQ を全て求めていくのには困難がある。例えば、乱数では無く一定間隔の格子点でサンプリングを行うと仮定し、1 変数辺り 100 点の格子を考えると座標変数の数が 3 であるならば、サンプリング点の総数は $100 \times 100 \times 100 (= (100)^3)$ となり、エネルギー計算に要する時間が CPU1 個当たり、1 点 1 秒だと仮定すると $(100)^3 = 10^6$ 秒、つまり約 11.6 日で探索が終了する。更に、精密性を上げるために 1 変数辺り 1000 点の格子を考えると、3 変数で $1000 \times 1000 \times 1000$ の 10 億点にも達してしまい、エネルギー計算に要する時間が CPU1 個当たり、1 点 1 秒だと仮定しても 10 億秒、つまり、約 30 年という膨大な計算時間を必要としてしまう。次に、原子数が 2 個増えて 5 個になると構造変数が 9 になり、 $(100)^9 = 10^{18}$ 秒となり、探索に掛かる

時間は約 317 億年を要する。⁹つまり、宇宙の年齢を遙かに超える時間が掛かってしまう。このサンプリング法では格子点の大部分が EQ と関係ない点も多くサンプリングしてしまうことから非常に効率が悪い¹⁰。

IRC の探索には様々な手法が提案されてきており¹¹、TS の探索にも様々な方法が開発されている¹²。これらは以下のような 5 つの方法が知られている。1 つ目は、TS の構造を事前に定性的に推定しておき計算機により精密化する方法、2 つ目として化学反応経路を定性的に大よそ推測しておき、そのルートに沿って計算により精密化する方法、3 つ目が生成物や中間体を事前に定性的に推定しておく方法、4 つ目、5 つ目はどんな推測も必要が無い方法で 4 つ目が 1 個のスタート物質から、5 つ目が複数のスタート物質からの探索方法である¹³。以下に具体的な方法の例を挙げる。

1 つ目の方法として、Broyden optimization アルゴリズム¹⁴、Eigen vector following (EVF) 法¹⁵、rational function optimization (RFO) 法¹⁶、trust radius method (TRM) 法¹⁷のような擬ニュートン法がある。

2 つ目の方法は制約付きエネルギー最小化 (constrained energy minimization; CEM) 法がある。¹⁸

3 つ目の方法は、fast marching 法¹⁹に代表される方法で、synchronous transit 法²⁰のように補間法・sphere contraction optimization (SCO) 法^{11b}・鞍点最適化法²¹・self-penalty walk 法²²・ridge 法²³・nudged elastic band 法²⁴・string 法²⁵・growing string 法²⁶があり、これらは生成物や鍵となる中間体の推測を行うことを必要とする。

4 つ目の方法がどんな推測も必要としない方法であり、極小点である A からスタートし、 $A \rightarrow X (+Y)$ タイプの経路を推定する場合である。gradient external following (GEF) 法²⁷、Cerjan – Miller 等による探索方法である EVF 法²⁸、reduced gradient following (RGF またはニュートントラジェクトリー) 法²⁹があり、ある極小点から多くの TS を見つけることが出来る。。

最後に 5 つ目の方法として、複数の化合物 $A+B$ からスタートし、 $A+B \rightarrow X (+Y)$ タイプの経路を推定する場合であり、 α BB global optimization 法³⁰が知られている。³¹

そこで、大野、前田等は次に挙げる ADDF 法を、前田、諸熊は人工力誘起反応法 (artificial force induced reaction; AFIR) 法³²を開発した。上記の分類では ADDF 法が 4 番目、AFIR 法が 5 番目の方法に該当する。

1-4 超球面探索法

上記の問題を解決すべく 2004 年に大野、前田によって超球面探索 (SHS: scaled hypersphere search) 法が開発された¹。SHS 法とは、(詳しくは後述するが) 調和ポテンシャルを振動固有値 λ でスケールした座標を用いることで、Hessian の固有値が全ての基準振動モードで等しくなり、どの方向に対してもポテンシャルの形が全く同じになる点に着目した方法である。この SHS 法を基にしたプログラムが化学反応経路自動探索 (GRRM) プログラムと呼ばれている。現在の GRRM プログラムの探索アルゴリズムには大きく分けて 2 種類の上述した ADDF 法と AFIR 法から構成されている。本論文での探索アルゴリズムは ADDF 法を用いている。この ADDF 法は調和ポテンシャルからの非調和的下方歪(ADD)を調べて探索を行う方法である。

現在の GRRM プログラムを用いて今日、様々な異性体探索がなされている。気体分子の場合、 N 個の原子からなる系の構造変化に対応する変数の自由度は $3N-6$ である。 N 原子系のポテンシャルエネルギー面 (PES) は、これらの構造変数に対する超曲面である。^{7a}PES 上の極小点である平衡構造 (EQ) は個々の化合物 (結晶構造の場合には多形) に相当し、鞍点である遷移構造 (TS) は反応の遷移状態に対応する。EQ では 2 次微分即ち Hessian の固有値が全て正であるのに対して、TS では Hessian の固有値が 1 個だけ負で他は全て正である。EQ 同士は TS を介して固有反応座標 (IRC)³³で繋がっている。解離チャンネル (DC) は TS から原子の集団がより小さな物に分解した構造である。よって、PES 上の EQ、TS、DC、そしてそれらを通る IRC を完全に探索できれば化学反応経路を把握できる。(図 1-1 参照)

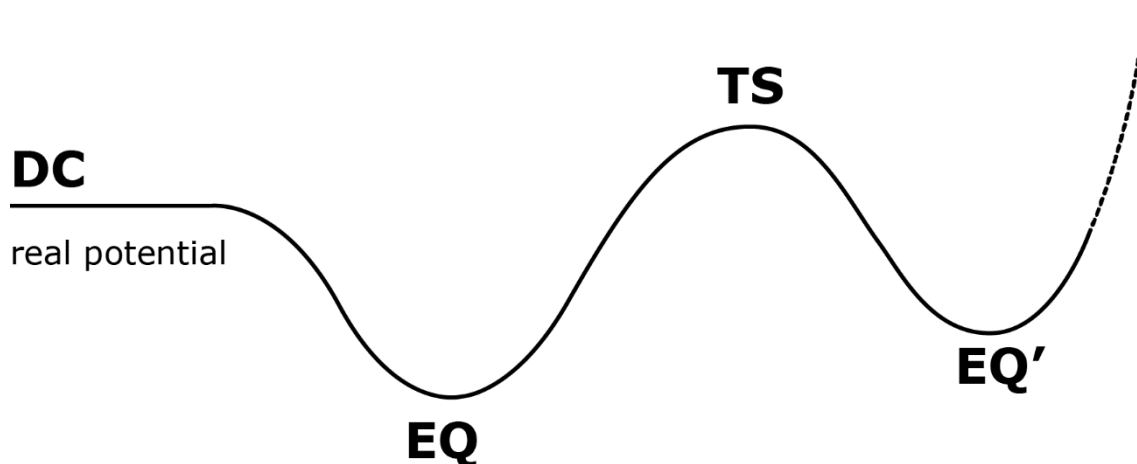


図 1-1 IRC 曲線例

ある EQ から TS を経由して新たな EQ'へ、またその EQ から DC への経路例

ある 1 個の EQ を探索するには任意の初期構造から出発して最急降下法等の構

造最適化法を適用すれば可能である。しかし、様々な化学式に対して別の EQ である EQ'を含む全ての EQ を探索する事は容易ではない。更に、TS の探索は 1 個見つけるだけでも容易ではない。存在するであろう TS の位置を直観や経験で推定できなければ TS の探索は困難である。一方、IRC の探索は TS が見つければ可能である。TS から PES 上を IRC の 2 方向に下がっていけば EQ 又は DC の 2 個の構造が見つかる。しかし、EQ や DC から IRC を辿って TS へ行く事は、従来 EQ や DC から IRC がどの方向にあるかを知る方法が知られておらず、難しかった。そこで、効率的な探索アルゴリズムが必要となる。SHS 法は、ADD を辿ることで、固有反応座標(IRC)上の平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を自動的に探索する事ができる方法であり、原子数が 4 原子以上でも探索（たとえば 100 原子なら探索に制限をつければ容易に探索が可能。）が出来るようになった。^{7b}

では、この SHS 法が従来のモデルポテンシャルにおける遷移状態探索とどのように異なるかを示す 3 個の例を図 1-2 に示す。1 個目が本研究で用いている SHS 法、³⁴2 個目が Abashkin、Russo 等の EQ を中心とする球面上でのポテンシャルエネルギーの最小値を与える点を探索し、球面を拡大しながら探索する SOF 法（図 1-2 の 2 参照）、3 個目が EVF 法（図 1-2 の 3 参照）に対応する。SOF 法や EVF 法の例では EQ から TS への経路が PES 上を緩い PES を経由して探索しており最短経路である正しい IRC になっていない。

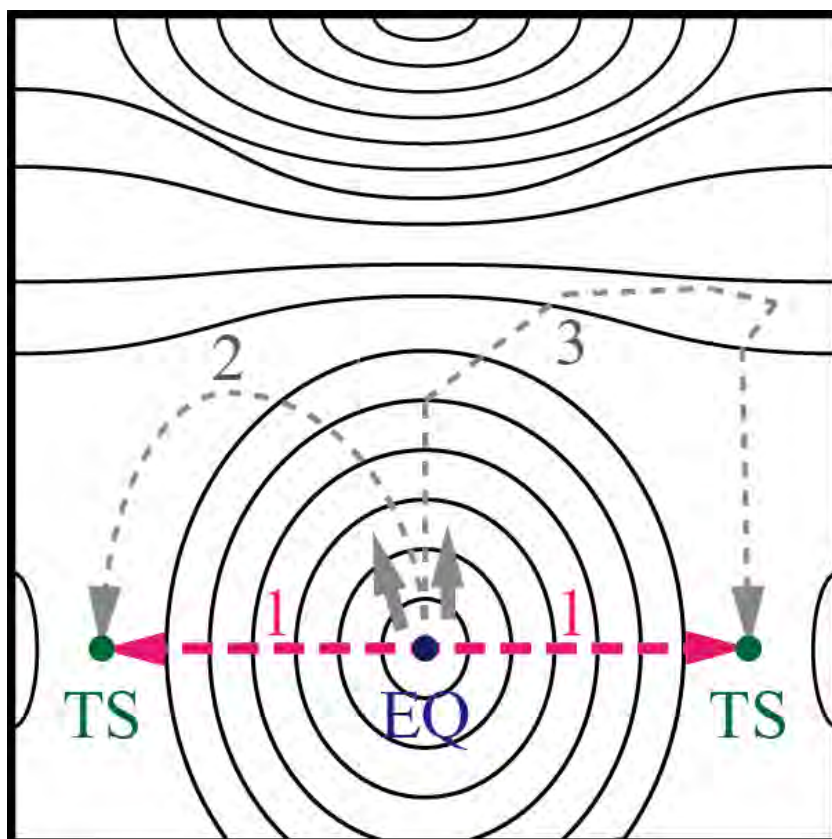


図 1-2 SHS 法と SOF 法と EVF 法 (引用文献 1a より改編)
1 が SHS 法、2 が SOF 法、3 が EVF 法による探索の経路図である。

前述したように PES の Gradient である一次微分は EQ ではどの方向も全て 0 であるから化学反応経路の進行方向についての情報を持たない。2 次微分である Hessian は基準振動の固有値の大小に応じて平衡点に引き戻す復元力の違いを示すが、低振動数であるソフトモードが反応経路を示すとは一般的には言えない。

そこで、3 次以上の項が関与するポテンシャルの非調和性に着目したのが SHS 法である。(図 1-2 の 1 参照) EQ から TS の場合でも、EQ から DC の場合でも反応ポテンシャルは調和ポテンシャルよりも下側に歪んでいる場合が多いと考えられる。この下側に歪んだ事により、非調和下方歪み (Anharmonic Downward Distortion: ADD) が生じる。図 1-3 に示す赤色矢印及び灰色矢印が ADD である。これが化学反応経路の進行方向を指し示している。

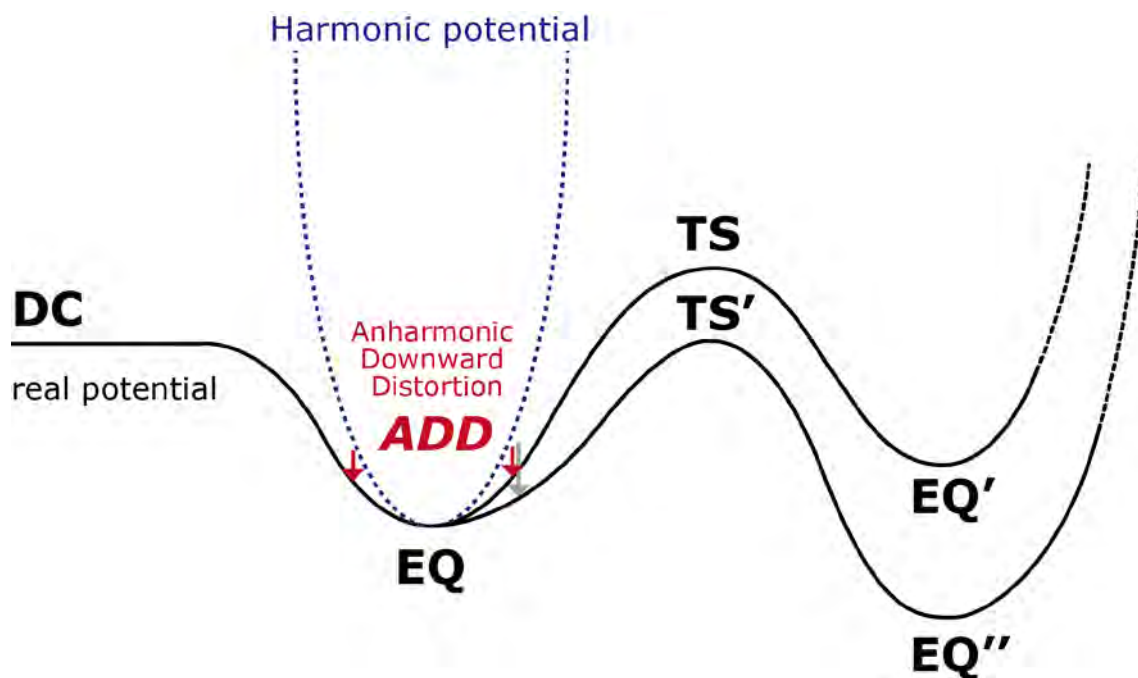


図 1-3 SHS 法での ADD

PES を模式的に示した図で、横軸は反応座標である。図 1-1 に加え新たな経路である TS' を経由し、EQ' よりエネルギーが安定な EQ'' への経路があり得る

反応経路から外れた方向では反応経路に沿う場合に比べてよりエネルギーが高くなる。一方、調和ポテンシャルは基準振動座標 Q_i を振動固有値 λ_i でスケールした座標

$$q_i = \sqrt{\lambda_i} Q_i$$

を用いると、Hessian の固有値が全ての基準振動モードで等しくなり、どの方向に対してもポテンシャルの形が全く同じになる。EQ の周辺には図 1-3 で示したように、複数の反応経路があるので、EQ の周囲の ADD の極大もそれに対応して複数ある。ある EQ での ADD を見ると、より安定な EQ に向かう IRC ほど、ADD はその先の EQ に引っ張られて大きくなる。つまり、ADD が大きい IRC を探索すればより安定な EQ を探索することが出来る。また、EQ に行くとは限らず、解離チャンネル (Dissociation Channel; DC) に向かってしまう場合もある。EQ の周囲に存在する ADD の極大を全部探索する方法の模式図を図 1-4 に示す。振動固有値でスケールした基準座標を用いると、調和ポテンシャルの等エネルギー面は超球面になる。実際のポテンシャルには非調和性があるため、超球面上で ADD が極大となる場所で実際のポテンシャルは極小を示す。反応経路は EQ を中心とする超球面上での実際のエネルギーの極小点を超球面の大きさを変えながら追跡する事で、全て探索する事が出来る。この方法が超球面探索法 (SHS 法) である。

また、GRRM プログラムにおいては特に条件無く探索する方法を full-ADD following (*f*-ADDF) 法といい、大きな非調和下方歪みを優先して追跡する方法を large-ADD following (*l*-ADDF) 法と呼んでいる。1 - 5 - 1 で詳述する。

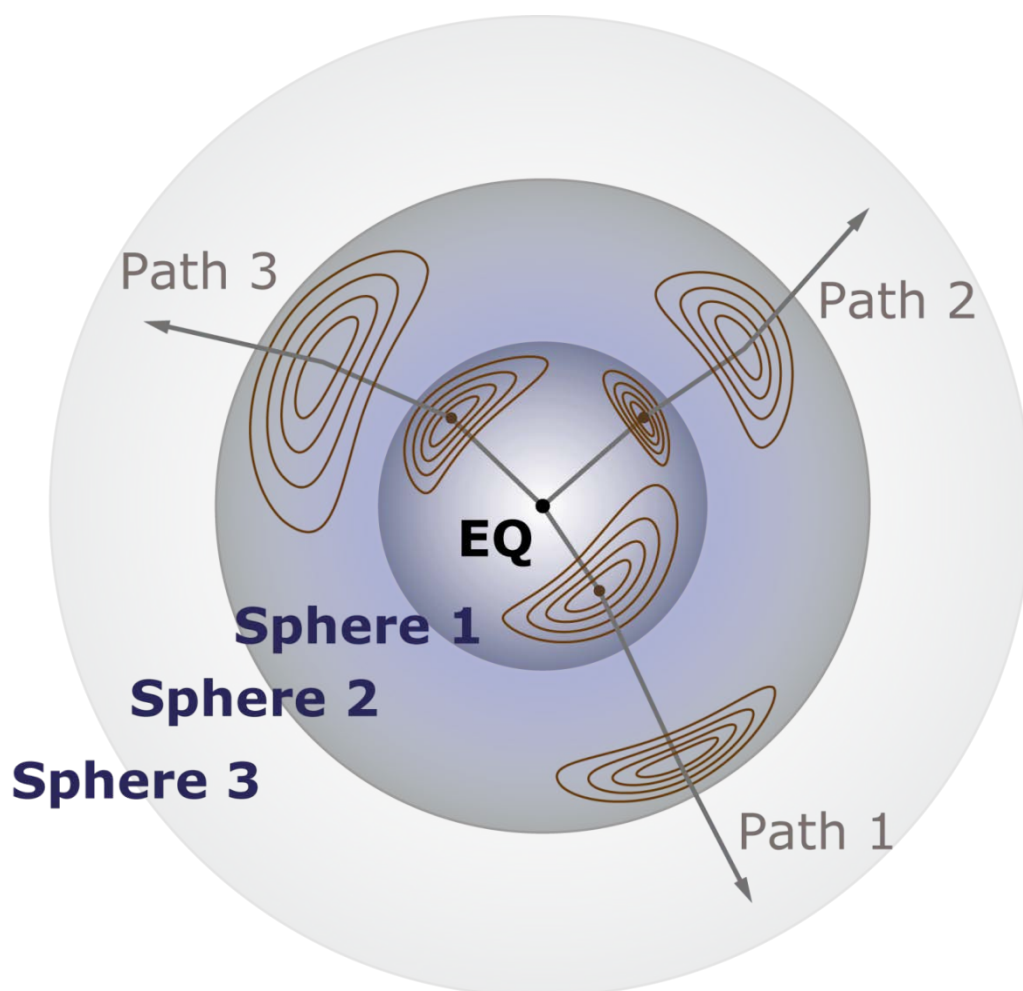


図 1 - 4 SHS 法でのスケール化した超球面の模式図

1-5 化学反応経路自動探索法 (GRRM プログラム)

Global Reaction Route Mapping (GRRM) プログラムは IRC 探索するために分子構造を変化させて量子化学計算プログラムによりエネルギーやその一次微分 (勾配; Gradient) や二次微分 (ヘシアン; Hessian) を取得し、IRC を探索していく。今回用いたのは GRRM プログラムの中の ADDF 法³⁵である。その際にエネルギーやエネルギーの一次微分 (勾配; Gradient) と、二次微分 (ヘシアン; Hessian) の計算には分子軌道計算プログラム (量子化学計算が出来る計算ソフトウェア) である Gaussian09³⁶を用いている。3 で説明するように、GRRM プログラム (GRRM1.22 (最新は GRRM14)) は標準では Gaussian プログラムを用い

ているが、別の外部プログラムとも連結する事が可能である。本研究では高速化のために外部プログラムに DFTB+プログラムを用い、そのインターフェース部分を筆者が開発した。

GRRM プログラムでは、異性体探索に限らず様々な応用が可能性である。(ここでは代表的な計算についてのみ書いている。) 最近ではプリズムカーボンチューブという新規な炭素原子構造について、大野、時子山、山門によって報告³⁷が、Wavy Carbon という新しい炭素原子構造について、大野、佐藤、岩本、時子山、山門によって報告がなされている。³⁸

GRRM プログラムでよく用いられるオプションは以下の通りである。

- “FREQ”計算:
調和振動数、慣性主軸を用いた基準座標、指定された温度におけるエンタルピー、標準状態の Gibbs 自由エネルギー等を計算。
- 安定構造最適化の“MIN”計算:
構造最適化を行う計算。
- 遷移構造最適化の“SADDLE”計算:
遷移構造の構造最適化をする計算。
- 固有反応経路追跡の“IRC”計算:
IRC 上の各構造を探索でき、IRC に沿ったエネルギープロファイルを計算。
- 2 点間法による遷移構造最適化の“2PSHS”計算:
1 段階の反応の反応物と生成物の 2 点の EQ 間に位置する TS を探索する計算。
- 2 点間中間体探索の“SCW”計算:
生成物と反応物の間にある中間体である EQ を探索する計算である。
- 反応経路自動探索の“GRRM”計算:
GRRM プログラムの主計算である反応経路の全面探索を行う。

1 - 5 - 1 大きな非調和下方歪みを優先して追跡する方法 (I-ADDF 法)

Large ADD following (I-ADDF) 法³⁹は EQ の周囲の反応経路探索において SHS 法を適用する際に、ADD の極大方向を全て追跡する full-ADD 法ではなく、大きな ADD を優先的に追跡し小さな ADD の追跡を省略する方法である。I-ADDF 法は ADD の大きい経路を何番目までに制限するかを指定するため LADD というパラメータを用いる。

1 - 5 - 2 その他

他のパラメータとして、2 個の重要なパラメータがある。1 個目として NRUN があり、超球面探索の対象となる安定構造である EQ を乱数で自動発生させた初期構造からの構造最適化で求める時自動発生させる初期構造の個数の指定ができる

パラメータである。2 個目として NLowest があり、SHS 法を適用する EQ の数をエネルギーの低い方から何個までに制限するかを指定するパラメータである。

GRRM 計算でのフローチャートを図 1-5 に示す。GRRM 法は図 1-6 のように、“芋づる式に” EQ を探索する事が可能な方法である¹⁰。

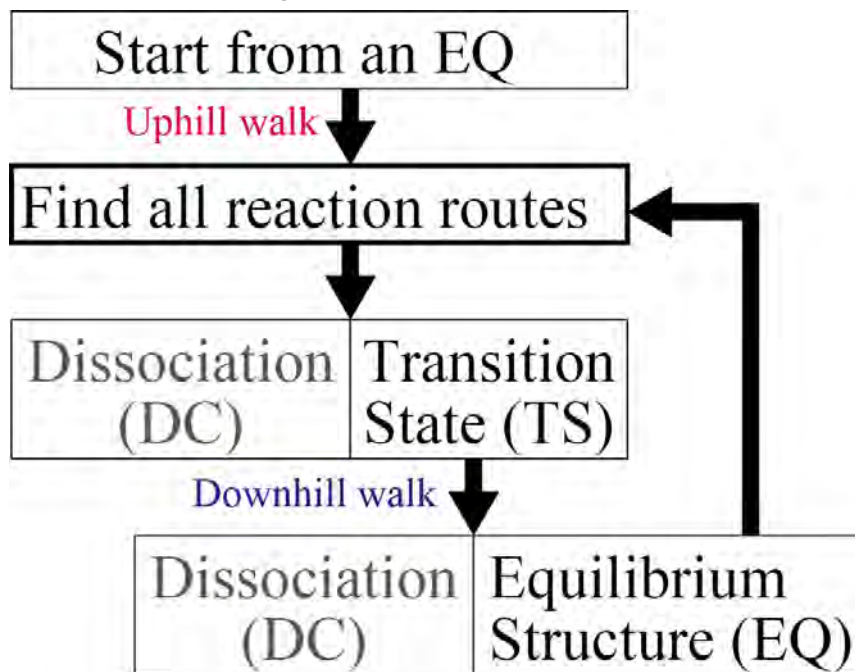


図 1-5 GRRM プログラムのフローチャート

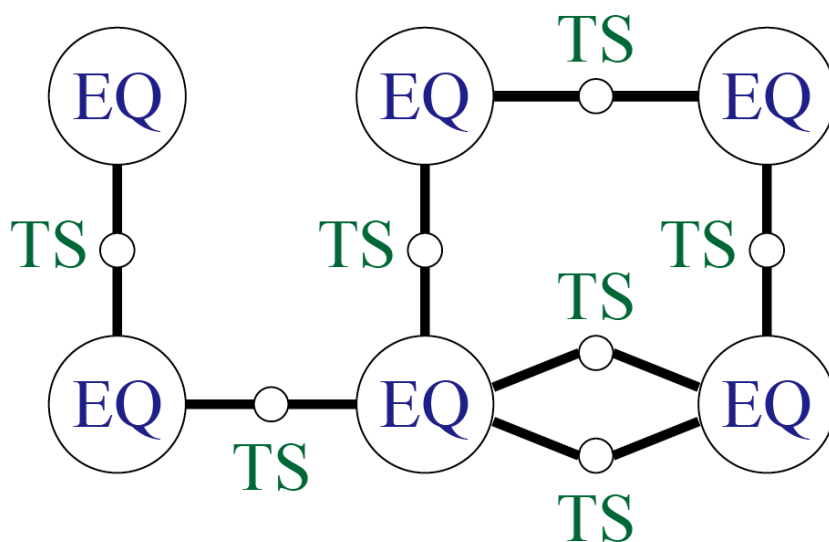


図 1-6 GRRM の芋づる式探索模式図

1-6本論文の構成

超球面探索法を用いた窒化ホウ素結晶多形の探索

この SHS 法は従来分子の異性体探索を中心に行われてきたが、結晶構造予測への適用も行われている。つまり、本手法は格子ベクトルを用いた結晶構造にも適用でき、山門、時子山、前田、大野によってユニットセル中に炭素 4 原子が入った ADDF 探索によりグラファイト、ダイヤモンドなど実験的に知られている多形はもちろん、更に 4 個の新しい多形も得られたことがすでに報告されている⁴⁰。そこで筆者は窒化ホウ素についての結晶構造探索を行った。その結果、2 種類 5 個の新規多形を見出した²。以上について、2 で述べる。

GRRM/SCC-DFTB プログラムの開発

上述した探索では *ab initio* 計算と組み合わせた計算を行っており、炭素原子の場合で 1 年間、窒化ホウ素の場合で 5 ヶ月間という長い計算時間を要した、長い計算時間がかかってしまう。そこで、*ab initio* 計算の代わりに、半経験的計算法である Density functional based tight-binding (DFTB)法⁴¹で、電荷を無撞着にする SCC オプションを使用している SCC-DFTB(Self consistent charge-DFTB)法を用いる。GRRM/SCC-DFTB プログラムを開発した。

GRRM/SCC-DFTB プログラムを含む合計 26 種類の計算レベルで、ホルムアルデヒドの異性化経路の探索を行った結果、SCC-DFTB 法では MP2/6-311G(d,p) レベルの結果に比べて計算時間が 1/310 になり⁴²、精度の高い計算レベルと概ね似た結果を示し安定なエネルギー領域において効率よく探索を行うことが出来るようになった。また、ホルムアルデヒド 2 量体はホルムアルデヒド結晶中の配向 (T 字型) と類似しており、GRRM/SCC-DFTB プログラムによって結晶中に存在する配向と類似した 2 量体が探索結果として得られた。

この GRRM/SCC-DFTB プログラムは固体の結晶構造予測にも用いることが出来、炭素について 6 種の新規結晶多形を得ることが出来た。以上について、3 で説明する。

C₆H₆ の異性体探索

以上のように高速化したプログラムを用いて、ベンゼン (C₆H₆) の異性体探索を行った。C₆H₆ は古くから多くの研究者から興味を持たれている物質であり、異性体の探索や化学反応経路について多くの研究が行われてきている。 π 電子を持つ基本的な芳香族化合物であり、また新たな異性体や化学反応経路が見いだせる可能性があるという点で基礎化学的に、また工業的な応用がありうるという観点から工学的に重要なベンゼンについて、異性体、反応経路探索を行った。

その結果、現在実験的に知られている 30 種類の異性体を本計算で全て見出した

他、炭素原子の価数が通常の 4 価を超えている可能性がある非原子価異性体を 22 種類得た。また、 C_6H_6 の代表的な異性体であるベンゼン、ベンズバレン、プリズマン、デュワーベンゼン、フルベンの合計 5 個を繋ぐ異性化経路を見出した。それらの経路の中で、ベンゼンと Dewarbenzen の間に別の EQ を経由する新たな異性化経路を見出した。また、アセチレン 3 分子からベンゼンを形成する直接合成経路も見出した。これらについて 4 で報告する。

2 超球面探索法を用いた窒化ホウ素結晶多形の探索

2-1 結晶多形探索の背景

Nature 誌において 1988 年に結晶構造予測の難しさについて議論された。⁴³結晶構造予測にはいくつかの困難があり、例えば、多数の局所安定構造が存在する事、結晶を構成する分子が変形や結合の組み替えを起こし得る事等が挙げられる。山門等は、周期的境界条件 (Periodic Boundary Condition; PBC) を用いた *ab initio* 計算と、2004 年に大野、前田によって開発された超球面探索 (SHS: scaled hypersphere search) 法¹を用いて、炭素 (Diamond, Graphite 等)⁴⁰について、また筆者等は窒化ホウ素等についての結晶構造探索を報告した。²

結晶多形 (Polymorphism) は同一の化学式で表される物質が複数の異なる結晶構造を有する現象の事である。物質の物性や挙動は結晶の性質に強く依存する。結晶多形では融点、溶解性、形態、色等の様々な物理的、光学的な性質が異なっている。特に、フレキシブルな有機分子は分子の自由度が大きいいため、結晶多形が多く存在する可能性がある。この結晶多形が示す物性は材料設計や医薬品開発においても重要な研究課題となっている。多くの分子は結晶の形で単離され利用されているが、特定の実験条件下でどの結晶形が得られるかは熱力学的や動力学的の諸因子によって定まる。多形の相対自由エネルギーは内部エネルギー、エントロピーに依存し、通常計算が難しいためエントロピー差は無視され、内部エネルギーのみを考慮する。

2-2 窒化ホウ素の歴史的背景

窒化ホウ素は固体潤滑剤や剥離剤として一般的に使われている。そして、天然には存在せず人工的に合成された物質であり、非常に多くの結晶多形が報告されているため、その結晶多形に興味もたれている。有名な結晶多形には hBN (hexagonal BN)、rBN (rhombohedral BN)、wBN (wurtzite BN; Ramsdell notation で 2H-BN)、cBN (cubic zinc-blende BN; Ramsdell notation で 3C-BN) がある。また、2H-BN と 3C-BN を組み合わせた 5H-BN など、上で挙げた 4 個の結晶多形以外に、19 種類の結晶多形があり、様々な積層構造になることが報告されている。

それらの結晶多形を以下に列記する。

代表的な 4 個の結晶多形：

- hBN⁴⁴ (hexagonal BN; 低圧相; ABAB 型)
- rBN⁴⁵ (rhombohedral BN; 低圧相; ABCABC 型)
- wBN⁴⁶ (wurtzite BN; 高圧相; Ramsdell notation で 2H-BN)
- cBN⁴⁷ (cubic zinc-blende BN; 高圧相; Ramsdell notation で 3C-BN)
- tBN⁴⁸ (turbostratic BN; 乱層構造)
- 5H-BN⁴⁹ (Ramsdell notation で 5H-BN (2H-BN と 3C-BN から成る) ; プラズマ CVD 法で合

成される。)

- 10H-BN⁵⁰
- pct-BN⁵¹
(primitive-centered tetragonal BN; 8.8GPa の圧力下で hBN よりエネルギー的に安定)
- bct-BN⁵² (body-centered tetragonal B₂N₂)
- Z-BN⁵³
- Z'-BN⁵⁴
- P-BN⁵⁵ (空間群: Pmn2₁)
- O-BN⁵⁶ (orthorhombic BN)
- I-BN⁵⁷ (空間群: Imm2)
- T-BN⁵⁸ (three-dimensional metallic BN)
- Pnma-BN⁵⁴ (空間群: Pnma)
- Pbca-BN⁵⁹ (空間群: Pbca)
- M-BN⁶⁰
- B₄N₄⁶¹
- B₁₂N₁₂⁶²、(hdf-B₁₂N₁₂, scf-B₂₄N₂₄, scf-B₁₂N₁₂)⁶³
- BC₈-BN⁵⁴
- cT₈-BN⁶⁴
- BN Nanotubes⁶⁵

最近では、2014 年に I-BN が高圧で合成される新規な超硬窒化ホウ素として報告されている。また、C₂₂₂₁-B₃N₅ が U. Li 等によって安定な N-rich な化合物として 2015 年に報告されている。⁶⁶ また、cBN と hBN の安定性についても 2011 年に Halo 等によって議論されているが、計算方法によって結果が変わるとされている。⁶⁷

多形探索としては 2008 年に K. Doll, J. C. Schön 等が *ab initio* の Simulated Annealing 法 (SA 法) を用いて行った。⁶⁸ 彼らは 6 個の多形を新たに見つけた。(I~VI の 6 種類が新規多形、それ以外は既知であり、hBN (Bk), I-BN, II-BN, wBN, cBN, β-BeO type BN, III-BN, IV-BN, V-BN, VI-BN が得られている。)

低圧相では、グラファイトと同様の結晶構造である六方晶 BN (Hexagonal BN;

hBN) が Hassel⁶⁹と Brager⁷⁰によって提案され、実験的には 1927 年に X 線構造解析で最も代表的な六方晶窒化ホウ素 (hexagonal BN; hBN) 構造 (Structurbericht シンボル⁷¹で表すと Bk というタイプに分類される構造) が Hassel によって決定された。この構造は図 2-10 の 4 に示すように Layer1 (L1) と Layer2 (L2) が C 軸方向に繰り返される構造である。(2-6-2 参照) hBN (Bk) 以外には Strukturbericht symbol で hBN (B12-I) や hBN (B12-II) やそれ以外にも多く報告されている。1952 年に 308K での X 線単結晶構造解析によって、Structurbericht シンボルで表すと B12 というタイプに分類される結晶多形が Pease によって報告された。⁷²hBk (Bk) 以外にも hBN (B12)、hBN (B12-I) (図 2-10 の模式図で言うと Layer1 と Layer2 が交互に積層する構造)、B12-II (図 2-10 の模式図で言うと Layer1 と Layer3 が交互に積層する構造) などが知られている⁷³。また、2007 年に小林等によって hBN の結晶構造の第一原理計算がなされており、多くの多形が報告されているが、今回報告する新規多形はそれらに該当しない新規な構造である。^{73b)}一方で、rBN (Rhombohedral (菱面体晶) BN) は Strukturbericht シンボルでは B3 であり、Ramsdell notation では 3R-BN と表記される。rBN は 1981 年に Ishii 等によって合成された。⁷⁴これは L1-L2-Layer3 (L3) と繰り返し積層して行く構造である。(2-6-1 参照) rBN 及び hBN はどちらもグラフアイト様な構造である。wBN (Wurtzitic (閃亜鉛鉱型) BN) は Strukturbericht シンボルでは B4 であり、Ramsdell notation では 2H-BN と表記され、Bundy 等によって、1963 年⁷⁵と 1967 年⁷⁶に合成された。(2-6-3 参照) cBN (Cubic (立方晶) zinc-blende BN; 別名は zBN) は Wentorf 等によって合成され、Ramsdell notation で 3C-BN と明記された。⁷⁷また、この他に hBN の層の重なり方の乱れた乱層構造(turbostratic, tBN)や 5 層周期の 5H-BN が知られている。hBN と rBN は低圧相で得られ、wBN と cBN は高圧相で合成されることが知られている。

2-3B₁N₁

本節では、もっとも単純な構成として、ユニットセル中に窒素原子 1 個とホウ素原子 1 個を配置した初期構造 (B₁N₁) を用いて行った計算について本節で (その 2 倍に当たる窒素原子 2 個とホウ素原子 2 個の B₂N₂ は 2 - 4 以下で) 述べる。

B₁N₁ の場合、*t*-ADDF 法を用いて LADD=3 で計算を行った。計算レベル SVWN5/STO-3G/AUTO で行った結果、図 2-1 に示す rBN 構造に収束した。このユニットセルを a, b, c 軸に 3 倍に拡張した図が図 2-2 である。この SVWN5 は局所密度近似 (local density approximate; LDA) よりも実験と良い一致を示す局所スピ密度近似 (local spin density approximate; LSDA) の一種である。ハートリーフォック (Hartree-Hock; HF) 法では、RHF は α スピンと β スピンを 1 個の軌道として考えるのに対して、非制限 HF (un-restricted HF; UHF) 法では α スピンと β スピンを別の軌道として考えた方がより近似がよくなるのと似ている。つまり、これは開殻構造の分子の場合は制限 HF (restricted HF; RHF) で計算するよりも UHF で計算した方がより精度よく計算出来るのと同じである。(この LSDA を用いる際に Gaussian09 プログラムでは SVWN というキーワードを用いる。相関関数として Vosko, Wilk, Nusair (VWN) の論文では 5 種の汎関数が提案されており、Gaussian09 プログラムでは汎関数 III が用いられている⁷⁸⁾。)

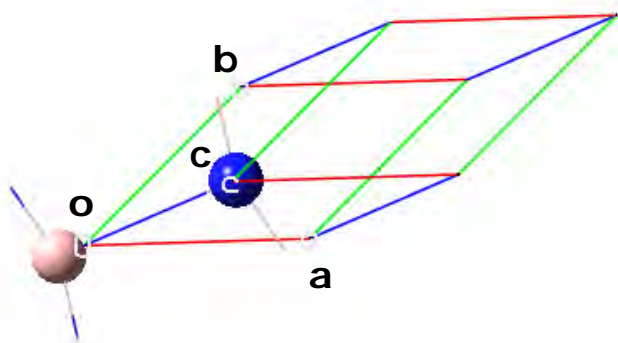


図 2-1 B₁N₁ の収束構造 (青が窒素原子、ピンクがホウ素原子)

周期的境界条件 (PBC) を課した系への超球面探索法の応用では、原子座標だけでなく、3 次元の格子ベクトル (Transition vector: TV) も含んだ $3(N + 3) - 6$ 次元空間を探索の対象とする。このとき、N はユニットセル内の原子数である。格子ベクトルは仮想的な原子座標として扱い、質量をパラメータとして加えている。その TV の質量は 1000、窒素原子の質量は 14.007、硼素原子の質量は 10.811 で行った。

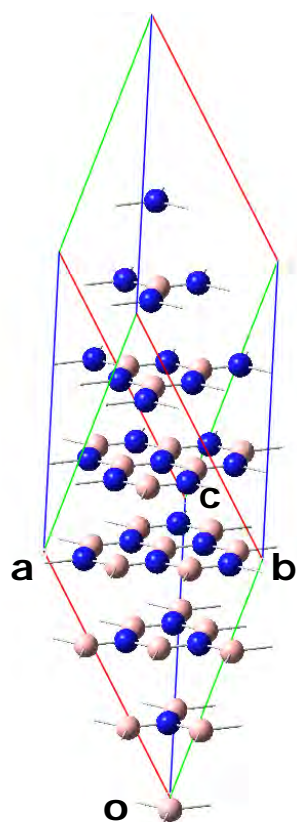


図 2-2 B_1N_1 の収束構造 (図 2-1 のユニットセルを a, b, c 軸に 3 倍拡張した図)

2-4B₂N₂での初期構造

B₂N₂ の計算では、初期構造として図 2-3 のようにランダムな構造を与えた。この計算には *1*-ADDF 法を用いており LADD=3 で行っている。計算レベルは SVWN5/STO-3G/AUTO で行っている。TV の質量は 1000、窒素原子の質量は 14.007、硼素原子の質量は 10.811 で行った。ユニットセル当たりの全エネルギーは -409871.8kJ/mol である。

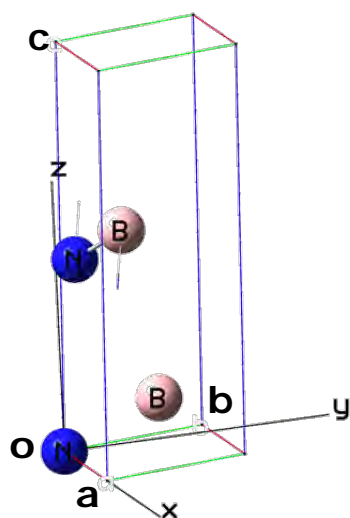


図 2-3 2B2N の初期構造

2-5低い計算レベル (SVWN5/STO-3G) での探索結果

B₂N₂ について、ランダムな初期構造 (Random Structure) から開始し、これまでに自動的に既知である wBN、cBN に加え、7 個の EQ (EQ0~EQ6) と 8 個の TS (TS0~TS7、TS^{wBN-cBN}) を見つけることができた。(図 2-4 参照) その 7 個の EQ には既知である hBN の Bk タイプや B12-I タイプが見つかった。本研究では wBN や cBN は既知の結晶多形である点や hBN 結晶多形には様々な結晶多形が存在する (EQ'0 は hBN の Bk タイプ、EQ'5 は B12-I タイプである。) 点に着目し研究を行った。まず Random Structure の構造から計算を開始し、実在する EQ'0 (hBN(Bk); EQ'4 及び EQ'6 も概ね似た構造) に収束し、EQ'0 から新規結晶多形である EQ'1 や EQ'2 や EQ'3 が見つかった。

2-6 代表的な5個の多形の構造

今回探索でも得られた代表的な5個の多形の構造について説明する。

2-6-1 菱面体型窒化ホウ素 (rBN) の構造

菱面体型窒化ホウ素 (Rhombohedral boron nitride; rBN) は、炭素で言うと Rhombohedral Graphite と同じ様な構造であり、ある軸 (図 2-5 の青点線) を基準とすると B-N-x のようにグラファイト様構造で3層毎に積層した構造であり図 2-6 に示す。

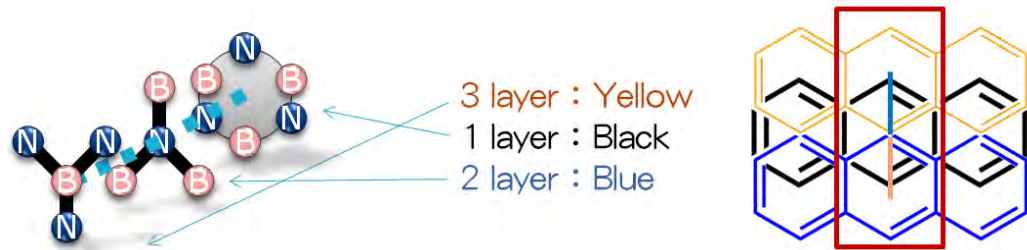


図 2-5 グラファイト様構造

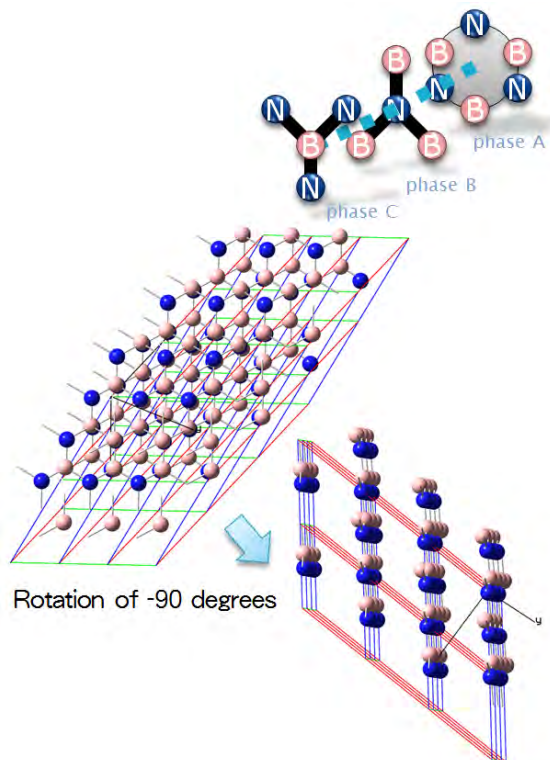


図 2-6 rBNの詳細な構造

2-6-2 六方晶窒化ホウ素 (hBN(Bk)) の構造

六方晶窒化ホウ素 (hBN(Bk)) は、図 2-7 のように環が真上に積層して行く構造で、窒素原子の上にはホウ素原子、ホウ素原子の上には窒素原子が積層していく構造である。

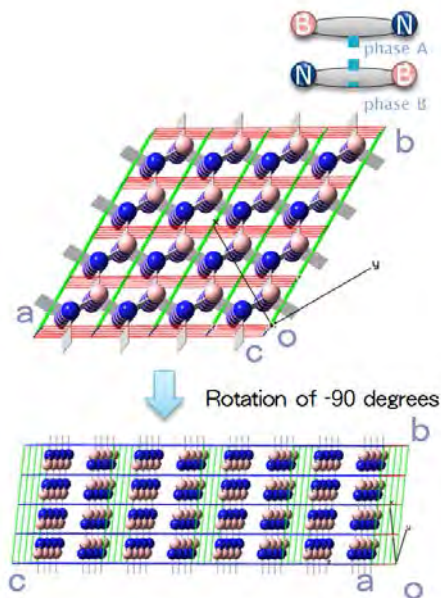


図 2-7 hBN の詳細な構造

2-6-3 ウルツァイト窒化ホウ素 (wBN) の構造

ウルツァイト窒化ホウ素 (wBN) は、炭素原子での Hexagonal Diamond 構造に似た構造であり図 2-8 に示す。

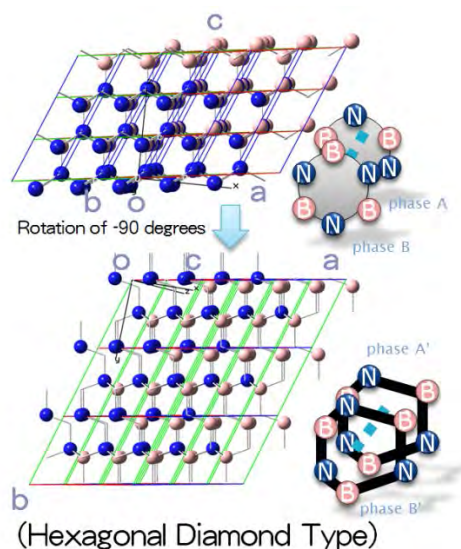


図 2-8 wBN の詳細な構造

2-6-4 立方晶窒化ホウ素 (cBN) の構造

立方晶窒化ホウ素 (cBN) の構造は炭素原子での Diamond 構造に似た構造であり図 2-9 に示す。

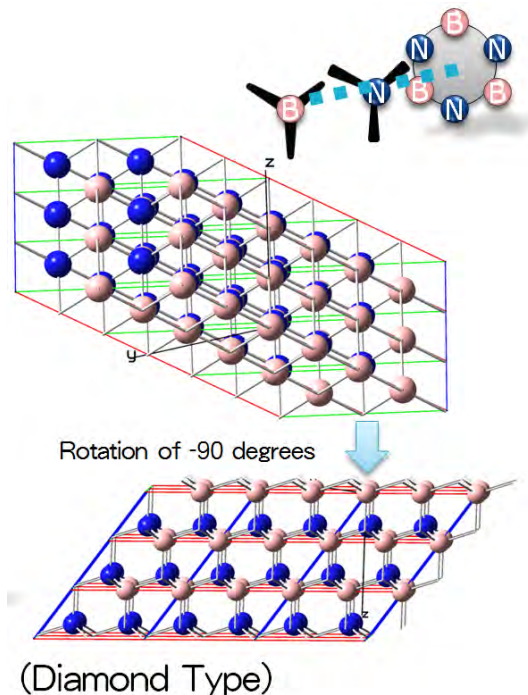


図 2-9 cBN の詳細な構造

2-6-5 5H ポリタイプの窒化ホウ素 (5H-BN) の構造

1 次元に関する多形構造 (ポリモルフ) のことをポリタイプと言われている。炭素で言うダイヤモンドやグラファイトは結晶構造が 3 次的に異なっている。その一方で、ポリタイプは結晶構造の差が 1 次元方向に限定されたものを指す。この様々なポリタイプを表現する方法は ABC 表記法や Hägg 表記法や h-c 表記法や Zhdanov 表記法や Ramsdell 表記法など様々な表記法が存在している。窒化ホウ素の多形には様々な種類があるが、今回はその 1 個の例として Ramsdell の表記法に基づいて命名された 5 H-BN を挙げた。この 5 H-BN は ABC 表記法では ABCACB となり、B-N 層 5 層の内、2 層が hexagonal な層となっている構造である。

2-7より高い計算レベル (M06L/6-31G(d)) での構造最適化

SVWN5 レベルでは、得られた 7 個の EQ の内、SVWN5 レベルで得られた EQ'1 (以下 SVWN5 で得られた EQ には “' (カンマ)” を付与。), EQ'2, EQ'3 が同じタイプの構造 (図 2-10 の 2 参照) であり、EQ'0 と EQ'4, EQ'6 が同じ hBN (Bk) 構造に収束した。それら以外に、EQ'5 が hBN (B12-I) として独立に得られていた。

そこで、今回それら 7 個の構造を初期構造とし M06L/6-31G(d) レベルで構造最適化を行った。その結果、hBN の積層タイプを模式的に表した図が図 2-10 である。大きく分けて 4 種類のタイプに分類することが出来る。すでに知られている hBN (Bk) が EQ4 として図 2-10 の 4 に、hBN (B12-I) が同一構造の EQ0 及び EQ5 を図 2-10 の 1 に示した。EQ1, 2, 3 (図 2-10 の 2) 及び EQ6 (図 2-10 の 3) の 2 種類に分類される 4 個の新規な構造を得ることが出来た。その一つの積層構造である EQ6 は 9 層で 1 周期を繰り返す積層構造であり、単純な層の組み替えを考えて結晶多形を見つけるだけでは見出しにくい結晶多形である。

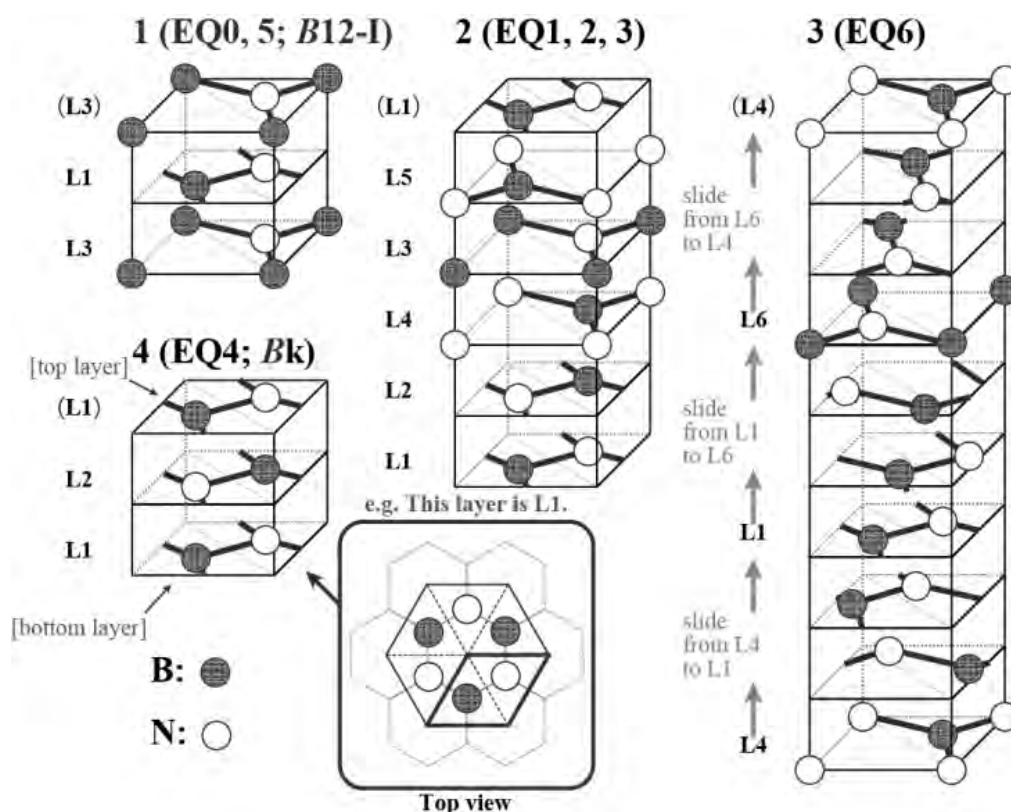


図 2-10 得られた 5 種類 7 個の EQ²

今回得られた新規多形は 2 と 3 の 2 種類 4 個の多形である。この模式図は 2007 年の小林等の論文の投稿図の作成方法に合せて作成を行ったため小林等が提案した多系構造と比較を行うことができる。

その EQ0~EQ6 の 7 個のユニットセルを各々 a 軸、b 軸、c 軸に 3 倍拡張した図を図

2-11 に示した。また、初期構造のユニットセルも示している。

図 2-11 中には最安定構造である EQ5 のエネルギーを 0.00kJ/mol とした時の相対エネルギーを示しており、以下表すと、EQ1, 2, 3 が 1.06, 2.03, 2.07kJ/mol であり同じタイプの構造に収束した。EQ0 (0.06kJ/mol) は EQ5 (0.00kJ/mol) に変化し同じ構造である hBN (既知である B12-I) に収束し、EQ4 は同じく既知である hBN (Bk) に収束した。

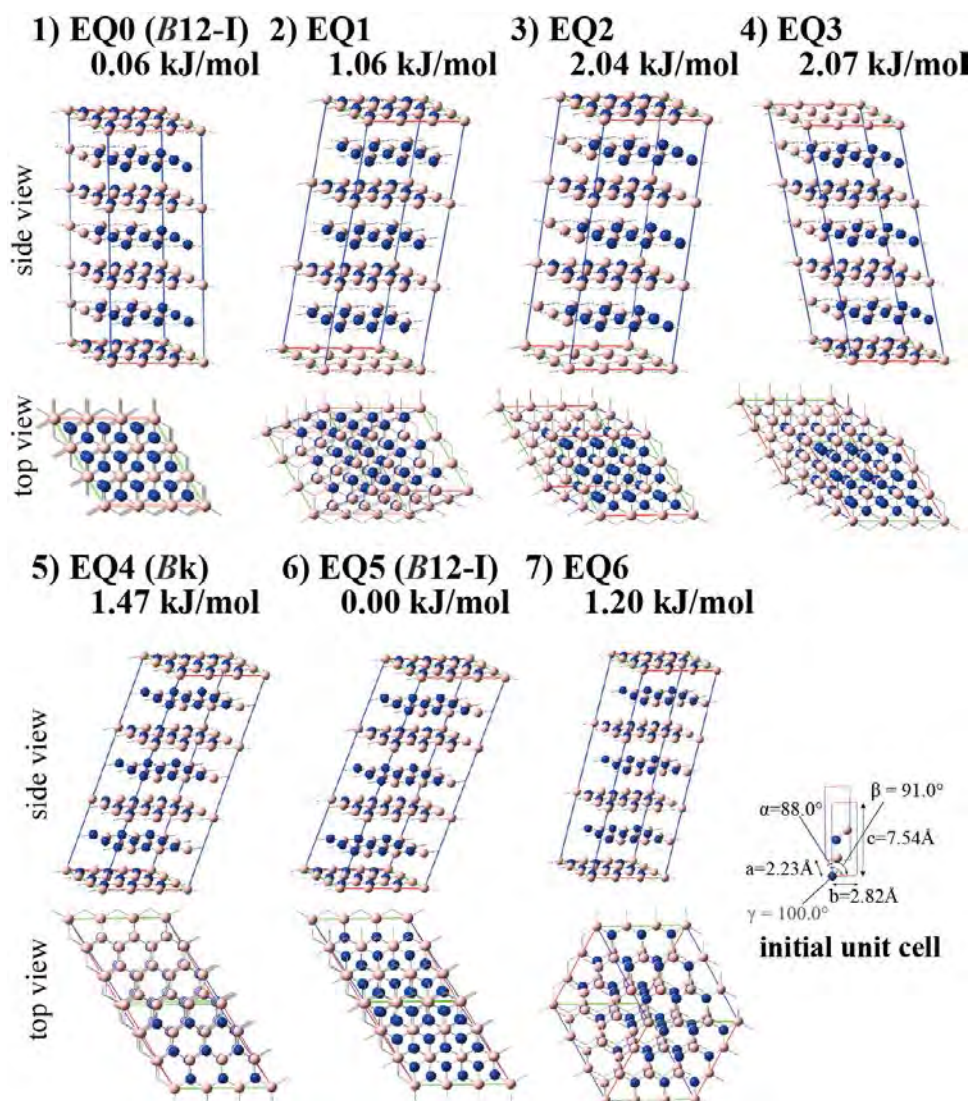


図 2-11 M06L/6-31G(d)レベルで得られた周期的な hBN 構造(EQ0-EQ6)と初期ユニットセル構造 (initial unit cell) ²

ユニットセルを a , b , c 軸に 3 倍拡張した図を各々示している。side view は X 軸方向に -75° 、 Y 軸方向に 5° 回転させた図である。top view は真上からの図である。

EQ1 は面間方向の B-B 間距離、B-N 間距離が 3.23 \AA 、N-N 間距離が 9.69 \AA であっ

た。格子定数はユーティリティプログラム Gauss View 5.0.9 を用いて、 $a = 2.50\text{\AA}$, $b = 2.50\text{\AA}$, $c = 6.62\text{\AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 79.3^\circ$, and $\gamma = 120.0^\circ$ と判定された。EQ6 の格子定数は $a = 2.50\text{\AA}$, $b = 2.50\text{\AA}$, $c = 7.26\text{\AA}$, $\alpha = 78.7^\circ$, $\beta = 76.4^\circ$, $\gamma = 120.0^\circ$ であり、一言でいうと図 2-10 中の Layer4 が B-N 結合方向に沿ってスライドした構造である。EQ0 及び EQ5 は EQ4 よりも 1.47kJ/mol 安定な新規な構造である。

hBN の理論研究は従来、層の組み合わせを考え出し、理論的に多形を見出す方法などは報告されている。今回得られた 2 種類の内の 1 種類 1 個である EQ6 は単純な層の組み合わせでは考えにくい複雑な積層構造を有している点で興味深い。また、1 種類 3 個についても過去に報告の無い 3 層以上の組み合わせからなる積層構造であった。また、M06L/6-31G(d)レベルでは、ゼロ点振動エネルギーを考慮した場合、B12-I である EQ5 が最も安定で、Bk である EQ4 (0.028 kJ/mol)、EQ5 と概ね同じ構造である EQ0 (0.053 kJ/mol)、新規構造である EQ1 (0.20 kJ/mol)、EQ6 (0.25 kJ/mol)、EQ2 (0.39 kJ/mol)、EQ3 (0.56 kJ/mol) の順でエネルギー的に安定である。

以上まとめると、安定な結晶多形として新規である EQ1、EQ2、EQ3 及び EQ6 (以上 2 種類 4 個)、そして、既知である Bk や B12-I 構造が結晶多形として得られた。

3 GRRM / SCC-DFTB プログラムの開発

超球面探索法では非常に多くのポテンシャル面の勾配計算を行うため、*ab initio* 計算と組み合わせた場合には莫大な計算時間（炭素の場合で約 1 年間、窒化ホウ素で約半年間）を要した。それは *ab initio* 計算に時間がかかるためである。結晶の場合、周期的境界条件（periodic boundary condition; PBC）を課した系への超球面探索法の応用として、原子座標だけでなく、格子ベクトルも含んだ $3(N + 3) - 6$ 次元空間を探索の対象とする。ここで、 N はユニットセル内の原子数である。

そこで、*ab initio* 計算の代わりに、半経験的計算法である Density functional based tight-binding (DFTB)法の一つで、電荷を自己無撞着（Self consistent）にする SCC オプションを使用している SCC-DFTB(Self consistent charge-DFTB)法を計算に用いることを試みた。

そのために作成したプログラムを用いて、ホルムアルデヒド分子でのテストを経て、アミノ酸の一種であり 17 原子を有するプロリン (Proline) 気体分子を用いて比較を行った。これまでに SHS 法を用いて 12 原子のベンゼン気体分子でも難しかった計算が、Proline 気体分子について 1 コアの計算機で安定構造である EQ が 2386 個、遷移構造である TS が 3378 個と膨大な数の異性体を探索することが出来た。一方、結晶構造予測の場合では、短期間（炭素の場合、約 1 年間かかっていた計算が約 2 ヶ月間）で 10 個の EQ を自動的に探索する事ができた。更に、計算時間の大幅な短縮によって探索範囲を限定する必要がなくなったため、以前の限定探索では見落とされていた新しい構造までも見つける事ができた。つまり、今回、筆者は結晶構造予測において、SHS 法と SCC-DFTB 法を連結する事で、実用的に使える計算時間で 6 個の炭素の新規結晶構造の候補を発見した。各単位格子中に 4 個の炭素原子を置いた系では、SCC-DFTB 計算を用いた自動探索で得た各 EQ に対して、DFT 計算に基づく構造最適化を行い、それらが妥当であることを確認した。DFT 計算において用いた汎関数と基底関数はそれぞれ M06L および STO-3G である。SCC-DFTB 計算は DFTB+⁷⁹ プログラムを用いて行い、密度汎関数法 (density functional theory; DFT) 計算は Gaussian09³⁶ プログラムを用いてそれぞれ行った。本章では上記プログラム開発について述べる。

3-1 密度汎関数法 (DFT) 法

SHS 法では、通常、ハートリーフォック (Hartree Fock; HF) 法や Møller-Plesset (MP) 法や DFT (Density function theory) 法を用いてエネルギーや勾配（以下、Gradient）、ヘシアン（以下、Hessian）の計算を行っている。これらの代わりに DFTB+⁷⁹ プログラムに含まれている半経験的計算法である DFTB(Density functional-based tight binding)法の一つで、原子のパラメータには DFT 法で決めたものを用い、電荷を自己無撞着にする SCC オプションを使用している SCC-DFTB(Self

consistent charge-DFTB)法を用いる。

$$E^{(NCC-)\text{DFTB}} = \sum_i^{\text{valence orbital}} n_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{\text{atoms}} E_{AB}^{\text{rep}}$$

$$E^{(\text{SCC-})\text{DFTB}} = E^{(NCC-)\text{DFTB}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{\text{atoms}} \gamma_{AB} \Delta q_A \Delta q_B$$

DFTB 法は価電子軌道に原子同士の反発エネルギーを加えて原子同士が接近した際のエネルギーを補正している。(上式参照; ここでEは全エネルギー、 γ_{AB} は原子Aと原子B間距離、 q_A は原子Aの電荷、 q_B は原子Bの電荷を示す。)そのNon-SCC-DFTB法で得られたエネルギーに電子反発を考慮したのがSCC-DFTB法である。

3-2DFTB法と超球探索法を連結するインターフェースの作成

Gradient、Hessian の計算を行ってきた部分を、このSCC-DFTB法に置き換えるために、筆者はSHS法とSCC-DFTB法を連結するインターフェースを作成した。(図3-1参照)そのインターフェースプログラムのフローチャートを図3-2に示している。

その結果、計算時間がGaussian09のDFT法を用いた場合と比較して約1/5になった。この計算時間の大幅な短縮によって、系によっては従来必要だった探索範囲を限定する必要がなくなった。

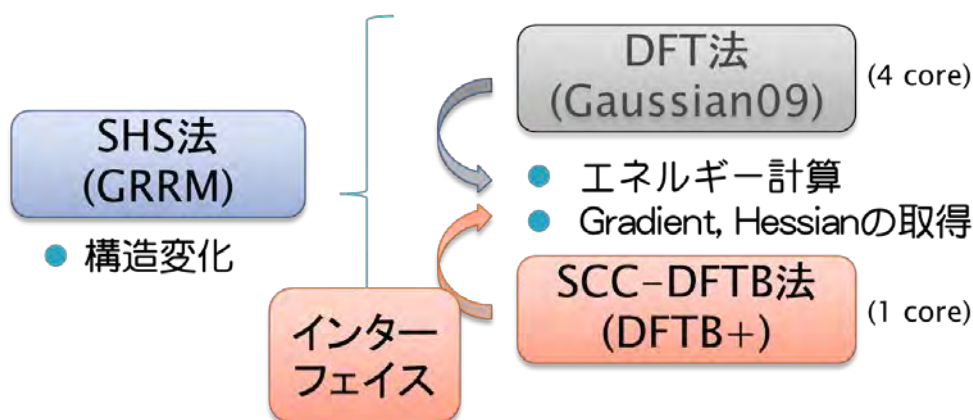


図 3-1 SHS 法と DFT 法から SCC-DFTB 法への置き換え

GRRM プログラムは***_LinkJOB.rrm というファイル (***)は任意のファイル名であり、物質名などを入れる。) で外部プログラムと連結する事が可能となっており、

GRRM で変化した構造が***_LinkJOB.rrm に書かれており、DFTB+プログラムでそれを初期構造として計算し、エネルギー、Gradient、Hessian を計算する必要がある。筆者は C 言語でそのインターフェース部分のプログラムを開発した。

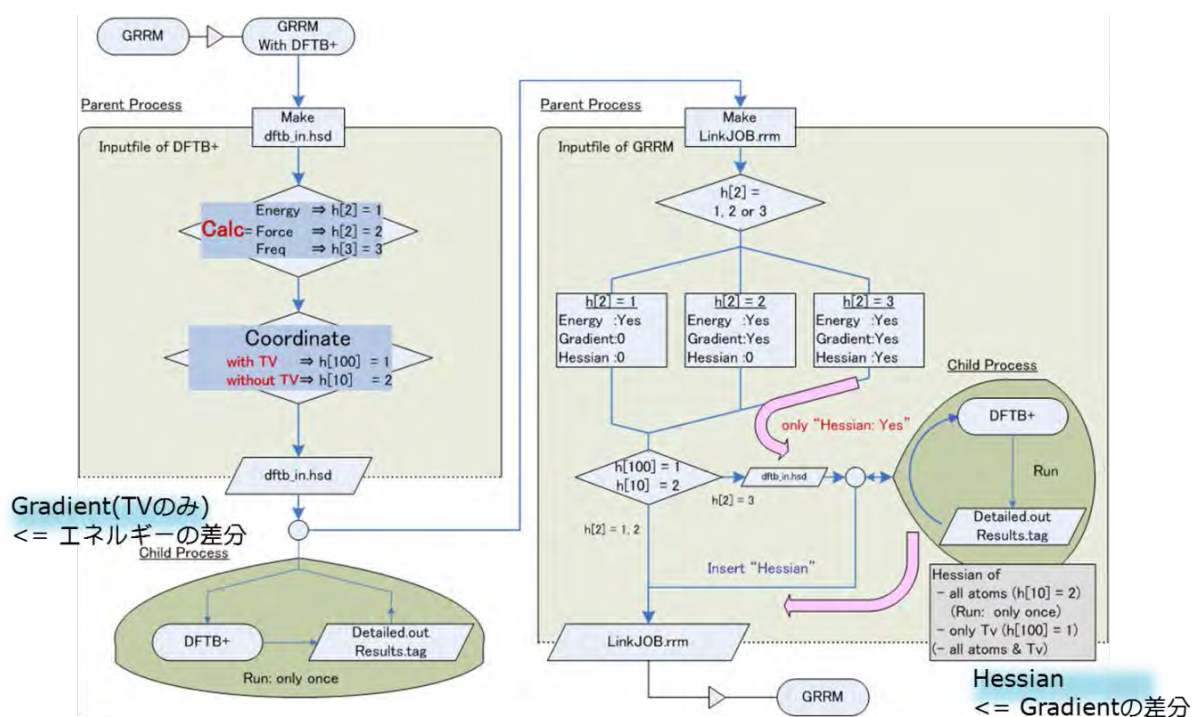


図 3-2 インターフェースのフローチャート

今回作成する上で、注意を要した点は DFTB+ と Gaussian において、格子ベクトル (translation vector; TV) の Gradient の扱い方が異なる点である。特にプログラムでオプションを指定しない場合、Gaussian では TV が微小変位しても原子は動かさないが、DFTB+ プログラムでは原子座標の絶対値が変化する (原子座標が標準分率で表現されているため) という点である。そこで、DFTB+ プログラムでは分率座標だけでなく、絶対座標でも表せるため絶対座標を用いた。今回、DFTB 用に、エネルギーの 1 次微分により Gradient を求め、その微分 (エネルギーの 2 次微分) により Hessian を数値計算で求めるインターフェースを作成した。

このプログラムを用いてホルムアルデヒド分子や炭素原子の結晶構造予測の計算を行い、適切な結果が得られることを確認した。(3 3-3 及び 3-4 参照)

これは GRRM/SCC-DFTB 法によって DFT 法と同じエネルギーの精度で異性体の初期構造候補を、圧倒的に短い計算時間で探索することが可能になった事を示唆している。ただし、DFTB 法は半経験的分子軌道法であるため相対的に不安定なエネルギー領域においては偽の異性体を見つけ出す可能性があるため、探索して得られた異性

体に対して更に高精度な構造最適化をする必要である。。しかし、最初から高い精度で計算することに比べると、結果的に計算時間が大幅に短縮できる。

本プログラムにより、大きく分けて全面探索と限定探索の2通りを炭素クラスター及び炭化水素クラスターに対して行い、炭化水素の異性体探索においては炭素原子の数が増えていく程、探索で得られたEQやTSの数が指数関数的に増加していく事がわかった。また、今まで自動探索を行うことが困難であった炭化水素であるC₆H₆、炭素クラスター系のC₂₀、フラーレンやカーボンナノチューブを含むC₆₀の異性化経路まで行うことが出来るようになった。

そして、このGRRM/SCC-DFTBプログラムを用いて磯部、中村、河野等によって分子ベアリングの解析も行われている。⁸⁰

3-3 SCC-DFTB レベルと他の計算レベルとの比較検討

～ホルムアルデヒドの異性化経路探索～

3-3-2 で記述した GRRM/SCC-DFTB プログラムの有用性の検証を行うため他の計算方法との比較を行った。

3-3-1 Gaussian を用いたホルムアルデヒドの異性化経路探索

炭素原子 (C; 灰色)、水素原子 (H; 白色)、酸素原子 (O; 赤色) の最小構成分子であるホルムアルデヒドを対象として異性化経路の探索を行った。その初期構造は図 3-3 に示す最安定構造を EQ0 として用いた。ホルムアルデヒドは 4 個以上の原子 CHO を含みかつ炭素原子、水素原子および酸素原子を含む系としては最小構成でありテストケースとするには適切である。

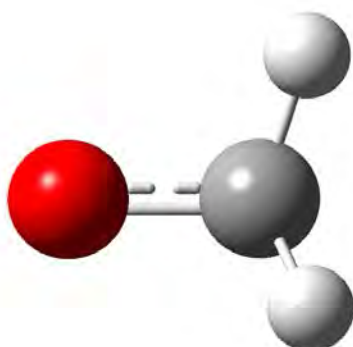


図 3-3 計算に用いたホルムアルデヒドの初期構造

GRRM と Gaussian09 を用いて行った計算では、計算レベルによって異なるが最大で 7 個の異性体が得られた。

3-3-2 GRRM/Gaussian 及び SCC-DFTB プログラムを用いたホルムアルデヒドの異性化経路探索

次節の 3-3-3-3-3 で詳細に論じるが、GRRM/SCC-DFTB プログラムによる計算で Isomer0～5 を得た。これらはより高い計算レベルの *ab initio* 法や DFT 法で得られる Isomer0～4 のすべてを含んでいる。従って、エネルギー的に安定な領域では正確に異性体の計算が出来ることがわかった。

3-3-320 種類の計算方法によるホルムアルデヒドの異性化経路計算結果の比較

GRRM/SCC-DFTB プログラムを含む合計 26 種類の計算レベル（以下、計算方法および基底関数のことを計算レベルとする。）で、ホルムアルデヒドの異性化経路の探索を行った。それらの計算レベルは表 3-1 に挙げたように大きく分けて、分子動力学（Molecular Mechanics）法から始まり、半経験的分子軌道（Semi-empirical）法、ハートリーフォック（Hartree Fock; HF）法、Møller-Plesset（MP）法、密度汎関数法（DFT）、時間依存性密度汎関数法（TD-DFT）、分子の励起状態を定量的に計算する SAC-CI 法、結合クラスター理論の CCSD（coupled-cluster singles and doubles）法、最後に本論文で用いた SCC-DFTB 法に分類できる。基底関数は最も単純な基底関数である STO-3G やより複雑な基底関数セットである 6-31G、6-311G⁸¹を中心に用いている。これらの計算で最も計算コストが高く計算レベルが高いのは Coupled Cluster 計算であり、最も計算レベルと計算コストが低いのは分子動力学法である。続いて、半経験的分子軌道法、HF 法と続く。電子相関を組み込んだ MP 法についても行った。実験と比較的よく一致する DFT 法を今回計算方法は B3LYP（R 付きは restricted、U 付きは un-restricted; α スピンと β スピンを R は同じ軌道エネルギーとして扱い、U は別の軌道エネルギーとして扱うことができる。）や固体計算などで用いた計算方法である SVWN5 等について比較検討を行った。また、ファンデルワールス接触を行う分子などがあるため、分子間相互作用の計算がよく一致するとされる CAM-B3LYP を用いた計算も行っている。

表 3-1 26 種類の計算レベルでの EQ, TS, DC の数一覧

EQ, TS, DC の数で括弧表示は GRRM での電子相関を加味しより計算レベルが高い MP2/cc-PVDZ 計算レベルでの再構造最適化計算時であり、計算できなかった場合は--で表示している。

No		計算方法	基底関数	EQ	TS	DC	計算時間 (times/force)	備考
1		Molecular	Amber	--	--	--		*1
2		Mechanics	UFF	--	--	--		*1
3	15	Semi-	RINDO	5(3)	3(4)	3	0:00:04	*2
4	14	empirical	MNDO	3(3)	3(3)	2	0:00:03	
5	7		AM1	4(4)	9(7)	7	0:05:43	
6	3		PM3	5(7)	9(8)	9	0:00:09	
7			PM5	--	--	--		*3
8			PM6	3(4)	6(6)	5	0:00:20	
9	4	Hartree- Fock	HF	6-311G(d,p)	4(5)	9(7)	6	0:00:26
10	1	Møller-	MP2	6-311G(d,p)	6(6)	16(15)	8	0:01:09

11	2	Plesset		6-31G	4(5)	15(15)	5	0:00:20	
12	16	Coupled	CCSD	cc-pVTZ	2	1	0	0:04:30	*4
13	17	Cluster	CCSD(T)	aug-cc-pVTZ	1	0	0	0:04:45	*5
14	18			cc-pVQZ	--	--	--	0:02:53	*5
15	10	DFT	RB3LYP	STO-3G	4	7	9	0:00:17	
16	9			6-31G(d)	4(4)	9(5)	9		
17	8			6-311G(d,p)	5(5)	9(9)	9	0:00:26	
18	6		UB3LYP	6-311G(d,p)	6(7)	12(12)	10	0:00:17	
19	13		SVWN5	STO-3G	4(5)	10(10)	8	0:00:09	
20	12			6-311G(d,p)	4(4)	9(8)	8	0:00:17	
21	11		M06	6-311G(d,p)	5(5)	8(9)	10	0:00:17	
22	5		CAM-B3LYP	6-311G(d,p)	5(5)	8(8)	8	0:00:34	
23		TD-DFT	TD B3LYP	6-311G(d,p)	--	--	--		*6
24		SAC-CI	SAC-CI	6-311G(d,p)	--	--	--		*7
25		CCSD	EOM-CCSD	6-311G(d,p)	--	--	--		*7
26	19		SCC-DFTB		5(5)	9(6)	5	0:00:07	

*1 GRRM は未対応。("Cannot read atom type!"というエラー表示)

*2 EQ2 が EQ3 に、EQ3 が EQ2 に変化した。

*3 Gaussian09 で "QPErr --- A syntax error was detected in the input line." というエラーで異常終了。

*4 Gaussian09 で "Coupled Cluster theory with single and double substitutions" というサイクル回数が最大数に達して異常終了。

*5 計算時間が大幅に掛かるため、途中で強制終了。

*6 解析的 Hessian を取得できないため計算できず。

*7 Gaussian09 側でエラーを得て、異常終了。

その結果、20 種類の計算レベルで計算結果が得られた。その内の PM6 を除く 19 種類のホルムアルデヒドの異性化経路を図 3-4 に示す。(Isomer0~4 の拡大図を図 3-5 に、残りの Isomer5,6 の拡大図を図 3-6 に示す。)

一般的に知られているホルムアルデヒドである Isomer0 を 0 kJ/mol とした相対エネルギーを全ての計算結果に対して示している。また、図中には各原子間の結合長も示している。実験値では C=O 間距離 (A) が 1.208 Å、C-H 間距離 (B) が 1.113 Å である。結合長の最も精度良く再現できているのが DFT 法である (9) と MP2 法である (1) で、次いで CCSD 法の (17)、(18) である。この異性化経路を辿るとわかりやすいが、Isomer0、Isomer1、Isomer2 までは概ねどの計算レベルでも実験値の再現をすることが出来ている。

Isomer0 を EQ0、同じく Isomer1 を EQ1 として表し、横軸に EQ 番号、縦軸に相対エネルギーをとり、分子動力学法及び半経験的分子軌道法に焦点を当てて、基準として SCC-DFTB 法、DFT 法 (RB3LYP/6-311G(d,p)) も図 3-7 に載せた。同様に、DFT 法及び Møller-Plesset 法に焦点を当てて、比較基準として同じく SCC-DFTB 法、DFT 法 (RB3LYP/6-311G(d,p)) の結果も図 3-8 に載せた。それらを一纏めにした比較を図 3-9 に示した。

Isomer0~2 までは概ね一致しているが、エネルギー的には RINDO 法が他の計算レベルと比較して約 150 kJ/mol 程不安定である。一方で、Isomer3 以降には差が出てくることになった。RINDO 法だけは Isomer2 と Isomer3 がエネルギーの大小が逆転した結果が得られた。また、PM3 では Isomer3 は得られたが、Isomer4 の代わりに Isomer6 の不安定な構造が得られてしまう結果が得られた。

Isomer4 は MP2/6-311G(d,p)や LC-DFT 法や DFT 法で得られ、それらの方法では Isomer3 も得ることが出来た。Isomer4 は結合のある異性体であるが、Isomer3 はファンデルワールス接触した異性体であり、どちらも 600 kJ/mol を超える不安定なエネルギー領域に存在する異性体である。半経験的分子軌道法である PM3 や AM1 では結合のある異性体である Isomer4 しか得ることが出来なかった。

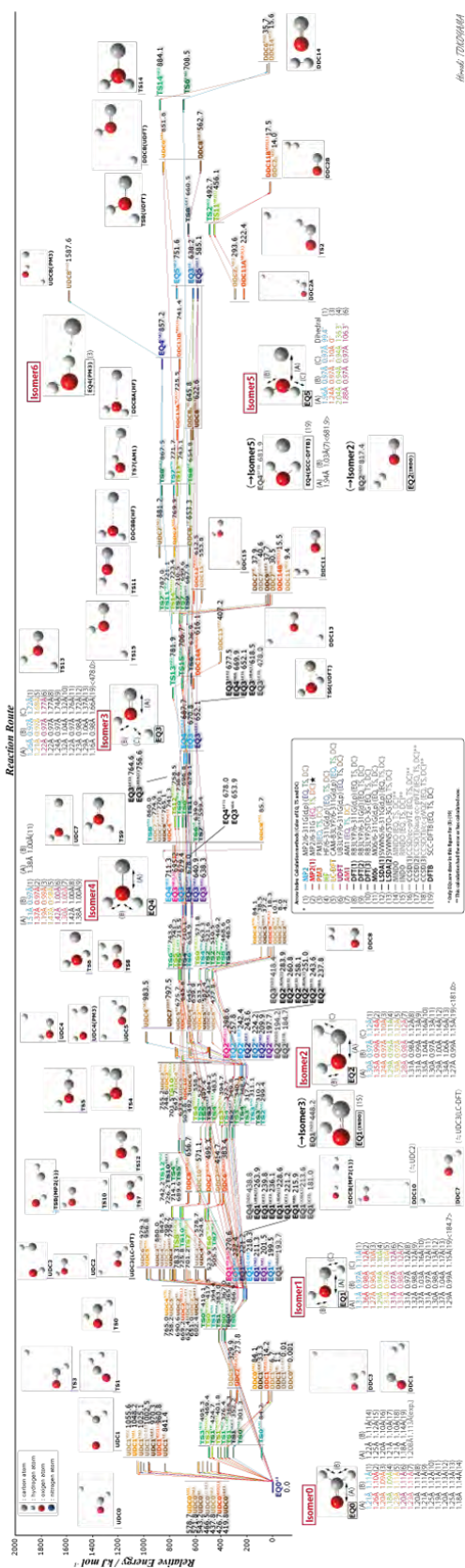


図 3-4 ホルムアルデヒドの異性化経路

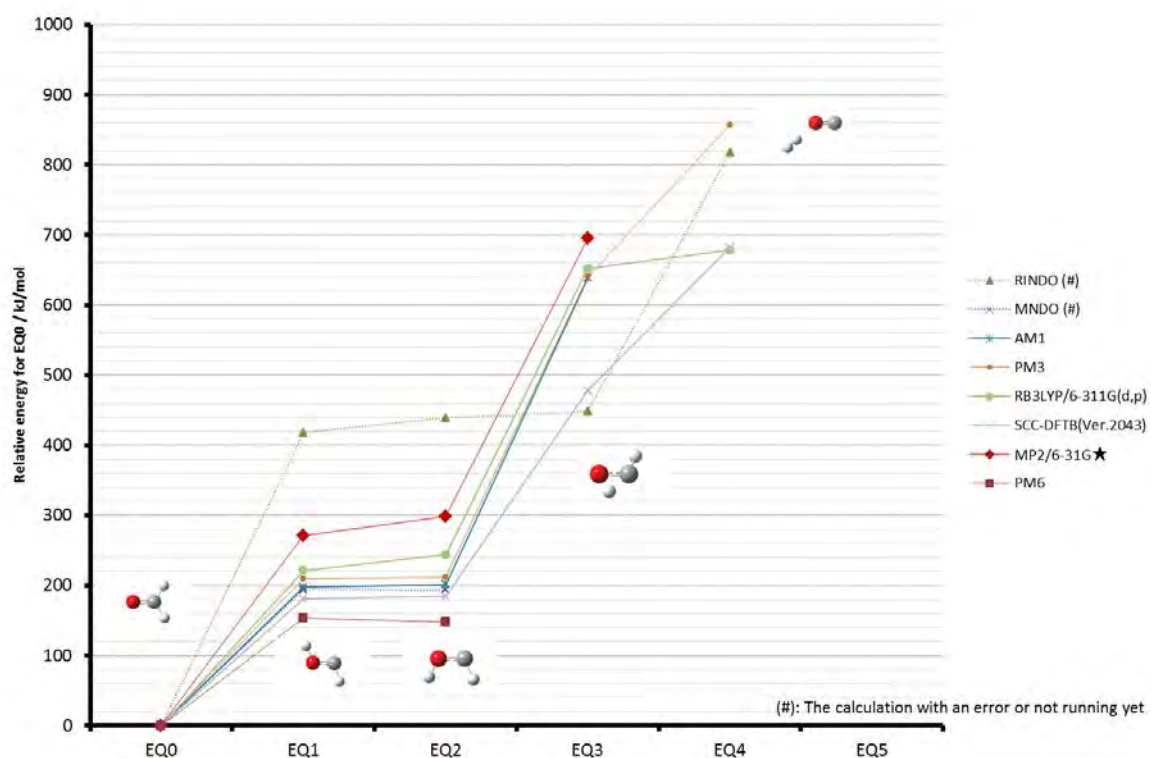


図 3-7 Semi-empirical レベルで計算した EQ とエネルギー

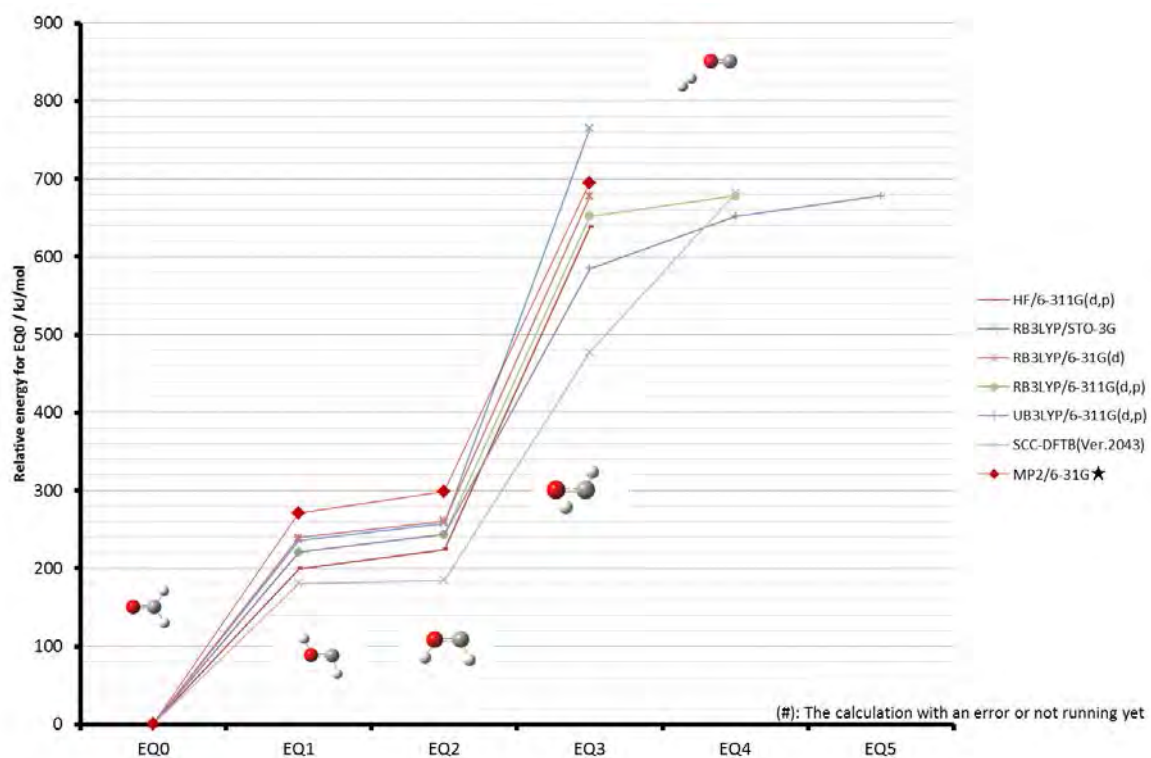


図 3-8 DFT レベルで計算した EQ とエネルギー

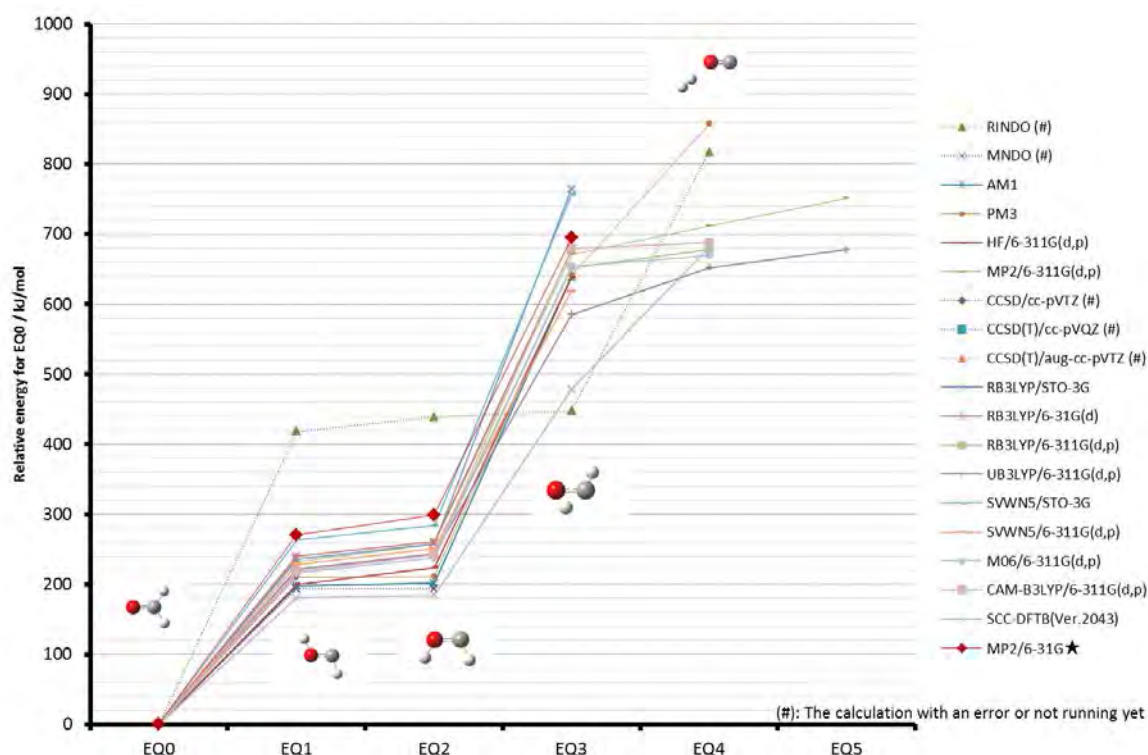


図 3-9 各レベルで計算した EQ とエネルギー

一方で、同じく半経験的分子軌道法である SCC-DFTB 法では Isomer4 は得られず、ファンデルワールス接触した Isomer3 を得ることが出来た。また、安定な異性体である Isomer0~2 は得られた。

このように、エネルギー的に安定な領域では計算結果は、計算方法にはほとんど依存せず同じ異性体を得ることが出来ることがわかった。一方で、不安定な領域の異性化経路については計算方法によって結果が変化することもわかった。これは計算レベルによってポテンシャル曲面が真のものとは異なることに起因していると考えられる。

一般的に、計算レベルを上げれば上げる程、計算精度は高くなる。しかし、計算時間も大幅に増えていくのが問題となる。これは、大きな分子の異性化探索だけではなく、結晶構造予測などのように多くの EQ が存在する場合などでは非常に重要な問題点となる。そこで、計算時間の比較検討を行った。

GRRM の計算を行う上では一番初めに極小点から始める必要があり、まず極小点を求めるための初期構造からの最適化 (MIN) 計算を行った後、反応経路 (GRRM) 探索を行っていく。各計算手法におけるその MIN 計算の実計算時間を図 3-10 に示した。CCSD 系はこの図を見てもわかるとおり、極小点を探すだけでも 1 日を超える計算時間が掛かってしまう。更に、比較するために図 3-11 に 0~4 秒の間を拡大したグラフを載せている。MIN 計算において最も速いのは SCC-DFTB 法であることが見てとれる

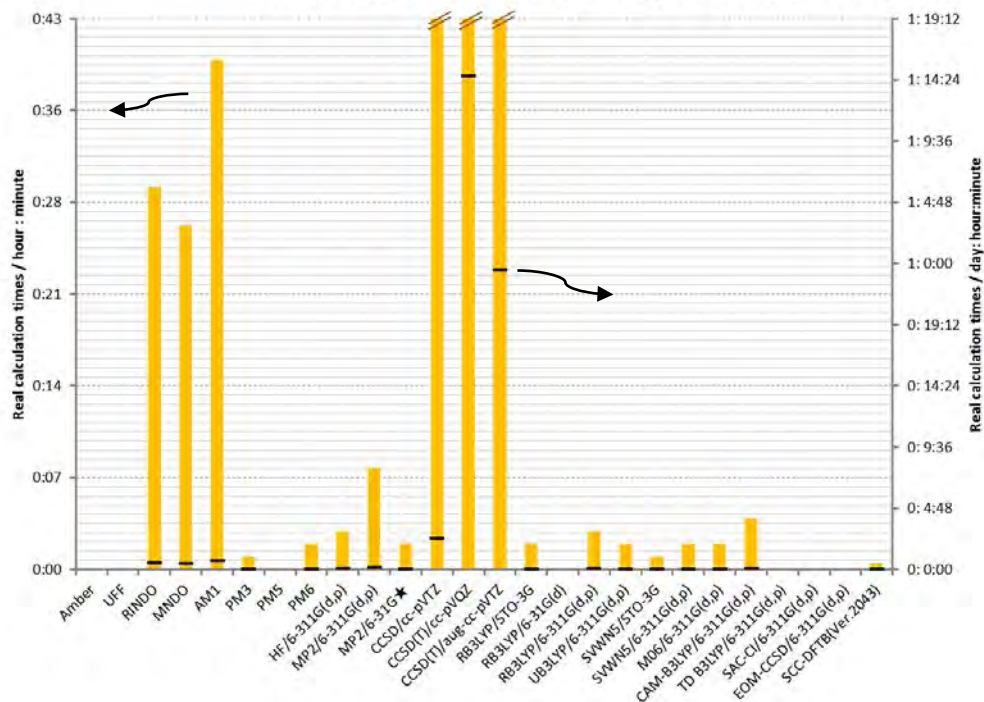


図 3-10 GRRM の MIN 計算での実計算時間

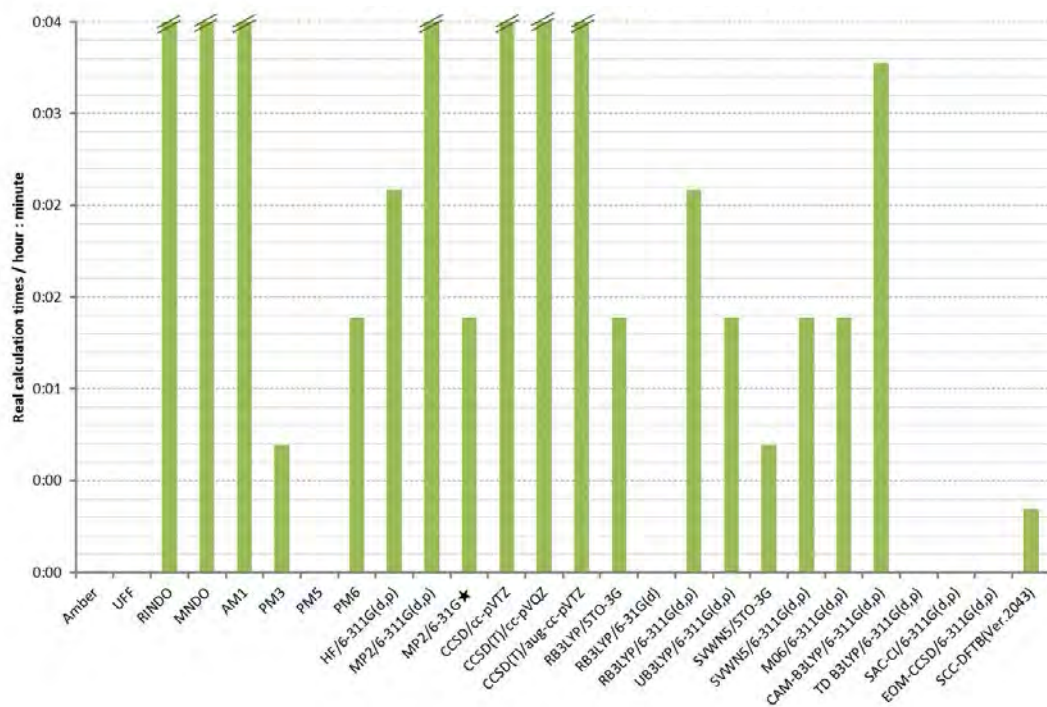


図 3-11 GRRM の MIN 計算での実計算時間 (0 ~ 4 秒の拡大図)

次に、GRRM 計算での実計算時間の比較を図 3-12 に示す。これから SCC-DFTB 法、RB3LYP/STO-3G、PM6 が 6 分を切っていることがわかる。これを条件を揃えて比較するために勾配計算 1 回当たりの計算時間で比較を図 3-13 に示す。この結果、SCC-DFTB 法が約 2.40 秒、RB3LYP/STO-3G が約 2.8 秒、PM6 が約 3.0 秒という結果であり、SCC-DFTB 法が最も速いことがわかる。近年一般的に用いられる DFT 法の RB3LYP/6-311G(d,p)では 8.20 秒と CCSD 法を除いて 2 番目に遅い計算方法であることがわかった。

GRRM 探索を行う上では MIN 計算後に GRRM 計算を行うため、それらを合算した時間を図 3-14 に示した。CCSD/cc-pVTZ 法は最も遅く、ホルムアルデヒド 1 分子の異性化経路を求めるのに約 5 日間も要してしまうことがわかる。(今回は GRRM 計算を行っていないが、CCSD/cc-pVTZ よりも計算レベルが高い aug を付与した aug-cc-pVTZ や cc-pVQZ では MIN 計算だけで 1, 2 日掛かっている。)

一方、最も速くホルムアルデヒドについては計算を実行できたのは GRRM/SCC-DFTB プログラムであり、その所要時間は 4 分 16 秒であった。2 番目が RB3LYP/STO-3G で 5 分 5 秒、さらに PM6 で 5 分 20 秒であった。MP2/6-31G(d)で 14 分 29 秒、RB3LYP/6-31G(d)で 15 分 13 秒、RB3LYP/6-311G(d,p)で 19 分 26 秒(開殻状態で 18 分 16 秒)と他の手法では概ね 10 分から 20 分の時間を要した。

以上の計算で得られた EQ,TS,DC の数を比較すると、EQ が最も多いのが MP2/6-311G(d,p)及び UB3LYP/6-311G(d,p)の 6 個であった。最も少ないのが PM6 の 3 個であり、SCC-DFTB 法の 5 個と同じ計算レベルが PM3、RB3LYP/6-311G(d,p)、M06/6-311G(d,p)、CAM-B3LYP/6-311G(d,p)であった。

これらのことを総合的に判断し、GRRM/SCC-DFTB 法は DFT 法と同じ程度の精度で異性体を探索できる一方で、圧倒的に速く計算を行うことが可能になったと言える。

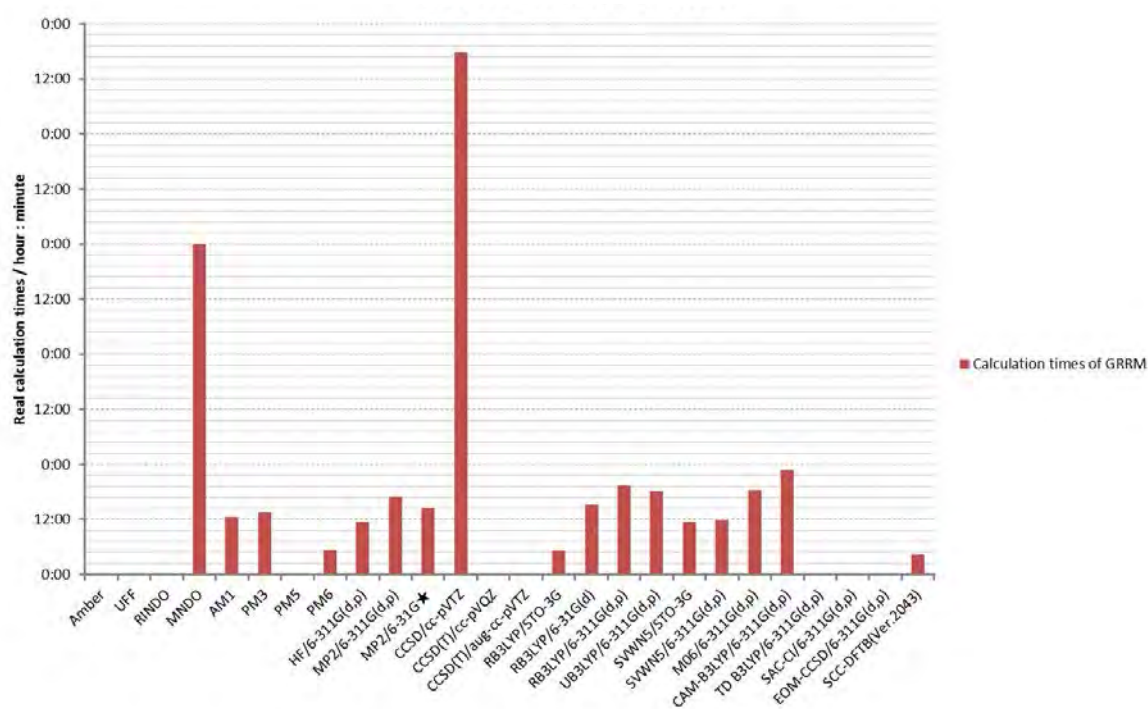


図 3-12 GRRM 計算での実計算時間

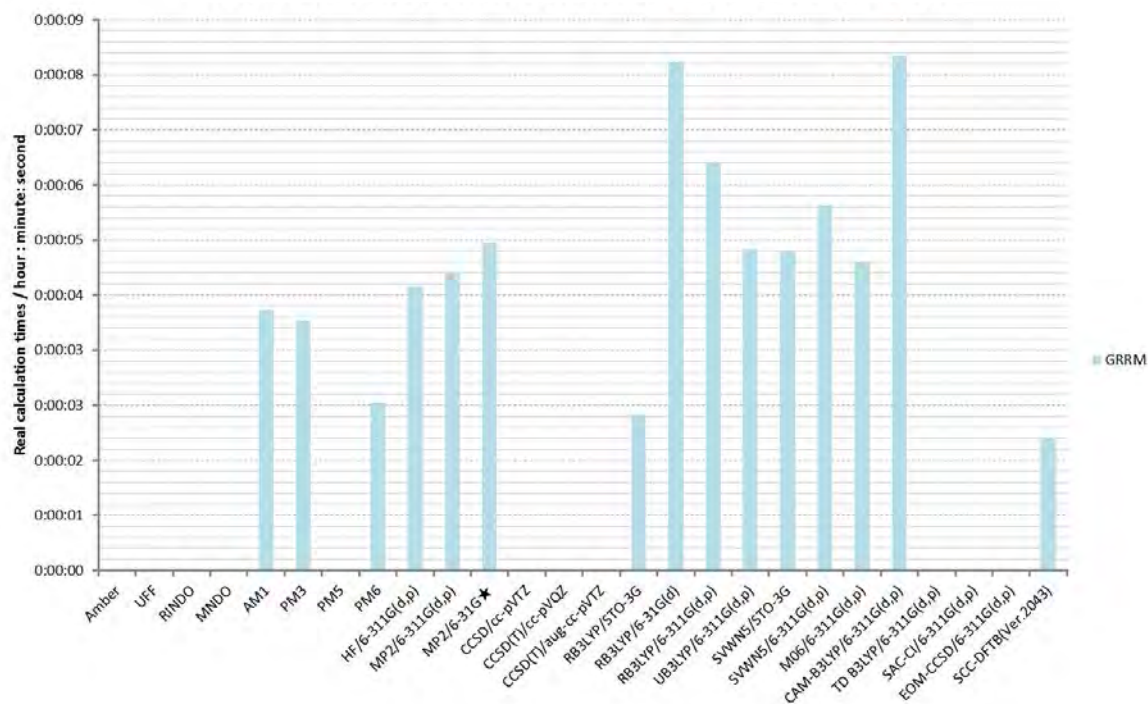


図 3-13 GRRM 計算での Gradient 計算 1 回あたりの実時間

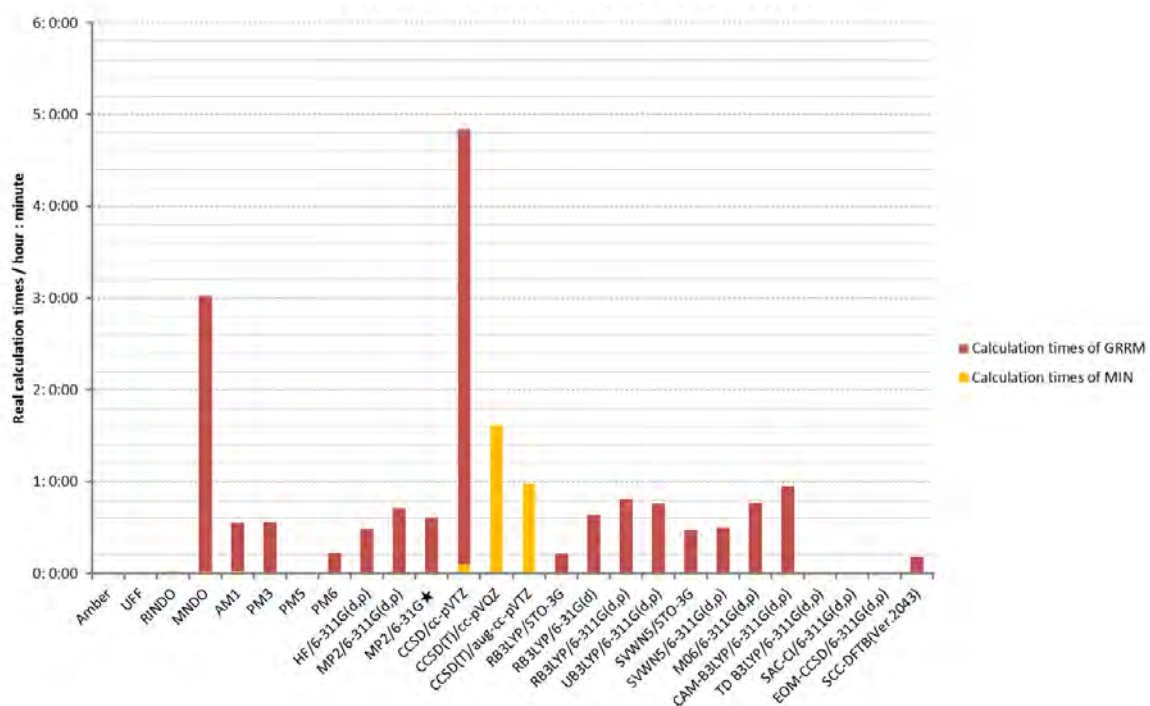


図 3-14 GRRM の MIN 計算と GRRM 計算の合算実時間

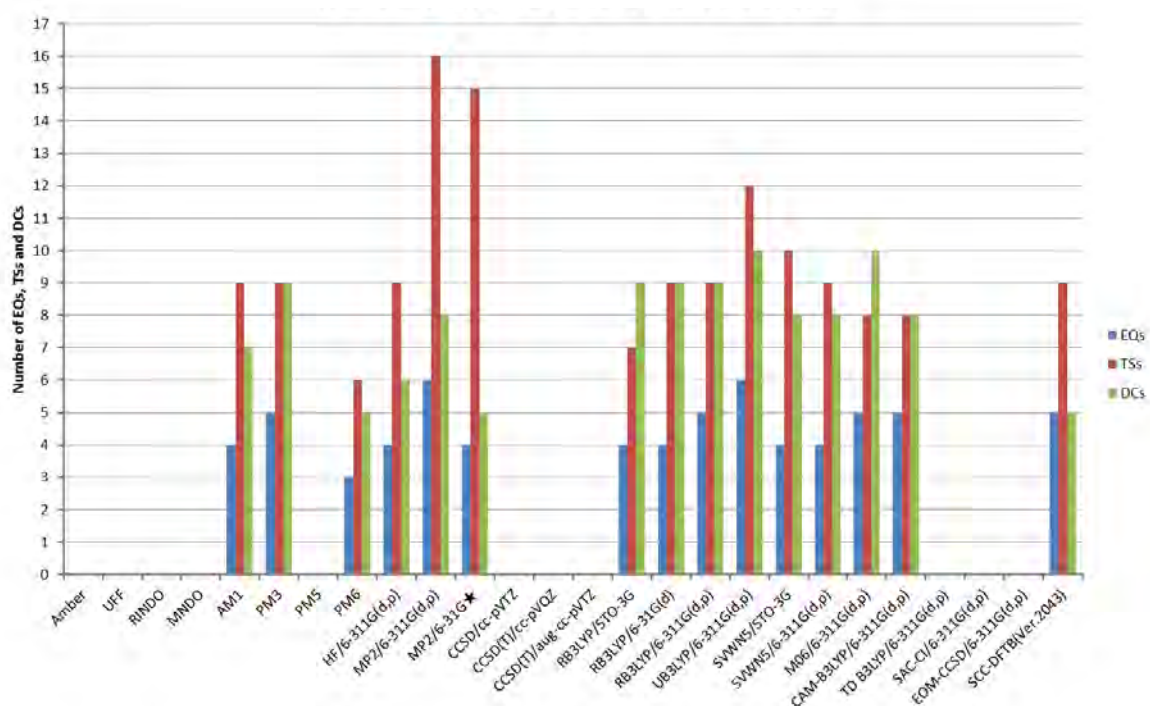


図 3-15 各計算レベルでのホルムアルデヒドの EQ,TS,DC の数

3-4 GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いた結晶構造予測

4 個の実験的に得られるグラファイト、ダイヤモンド、ロンボヘドラルグラファイト、ヘキサゴナルダイヤモンドはもちろん、すでに山門等によって DFT 法で探索された K4 構造に似た 1 個の結晶多形を含め、計算時間が高速化したことによって、6 個の新規結晶多形をさらに得ることが出来、M06L/6-31G(d)レベルでこれら全ての結晶多形に対して構造最適化を行い、その計算レベルでも同じ結果が得られることを確認している。結晶構造には多くの極小点が存在するため、高速な GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いて極小点を数多く探索した上で、電子状態を精度よく計算出来る高い計算レベルで構造最適化を行う方が、最初から高い計算レベルで構造最適化を行う方法よりも効率が良く、今回の結果からも有用な方法であることがわかる。

3-5 炭素原子

3-5-1 計算方法

初期構造は山門等の SHS 法と DFT 法を連結して計算した際⁴⁰と同じ初期構造を用いており、図 3-16 に示すように 4 個の炭素原子をランダムに配置した構造である。今回の計算には I-ADDF 法は用いておらず、LADD による制限は行っていない。計算レベルは SCC-DFTB 法を用いており、分散力は各々の原子間に Lennard-Jones ポテンシャルを経て含んでいる。その際、Universal force field (UFF) から得たパラメータである炭素原子に対しての距離を 3.851 Å、エネルギーを 0.105 kcal/mol として用いている⁸²。また、ブリルアンゾーン内においてメッシュによって区分された k 点と格子に与える仮想質量は k 点のサンプリング法の一つである Monkhorst-Pack (特殊点法) でメッシュが 12×12×12 ($l_1=12, l_2=12, l_3=12$) で、 $s_1=s_2=s_3=0.5$ (l_i が偶数なら $s_i=0.0$ 、奇数なら $s_i=0.5$ である。)としている。

単位格子当たりに炭素 4 原子を含む系の計算では全ての安定構造に対して、M06L/6-31G(d)で構造を最適化する計算を行い、その構造が変化しない事を確認した。各原子の質量を指定して計算を行っており、TV の仮想質量は 1000、炭素原子は 12.011 で行った。今回、計算方法を SCC-DFTB 法にした事で、解離チャンネル(DC)の解離判定基準(解離判定基準は原子 A (原子間距離: R_{bA}) と原子 B (原子間距離: R_{bB}) との距離が $0.1 \times n \times (R_{bA} + R_{bB})$ を超えたら、結合していないと見なしている。)の設定のパラメータであり、IRC の追跡や EQ の最適化を行う場合の SHS 法で下方に向かう際の解離判定を定める DownDC オプションは上式の n の値が $n=20$ (デフォルトは $n=8$) とした。(つまり、解離していると判定される距離を通常よりも長い距離でされるようにした。これは固体計算のためファンデルワールス接触する範囲まで考慮するためである。(例えば、グラファイトなどの面間相互作用を考慮するため。)) SHS 法で上方に向かっていく UpDC オプションは上式の n の値が $n=20$ (デフォルトは $n=10$) とした。この n の値を大きくすると計算時間が多く必要となる。

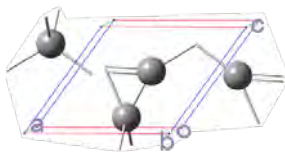


図 3-16 4C/1unit の初期構造

3-5-2 計算結果

SCC-DFTB 法を用いた事により 1core の CPU による計算時間は約 2 ヶ月しかかからなかった。すなわち、DFT 法を用いていた場合には約 1 年間かかっていた計算時間が約 1/6 に短縮されたために、*t*-ADDF 法による制限を行う必要が無くなり、多くの EQ を見つけることができた。

その結果、ランダムな初期構造から開始し、11 個の EQ を自動的に見つける事が出来た。そのうち 6 個は新規結晶構造の候補と考えられる。(図 3-17 参照)



48

3-5-3 6個の新規結晶構造の詳細

得られた6個の新規結晶構造を図3-18に図示する。EQ0はEQ1はEQ0やEQ2やEQ5と同じく9員環と3員環からなる構造を有している。Y軸の周りに90度回転させると層状構造を有していることが分かる。EQ0は同じくY軸に90度回転させると縦長な6員環のような構造が見える。EQ5はY軸に60度回転させると層状に近い乱層構造になっていた。EQ0をY軸に90度回転させたときに見られた縦長な6員環のような構造が見えていたのと似た構造であるEQ3をY軸に-90度回転させるとK4構造⁸³のように正方形と8員環からなる構造である。EQ4は8員環と長方形を有する構造であり、Y軸に90度回転させるとグラファイトのように6員環のシート構造が見える。最後に、EQ10は同じく6員環のシート構造が見え、X軸に-90度回転させると縦長な6員環のような構造が見えてくる構造であった。これらどれも新規な結晶多形である。

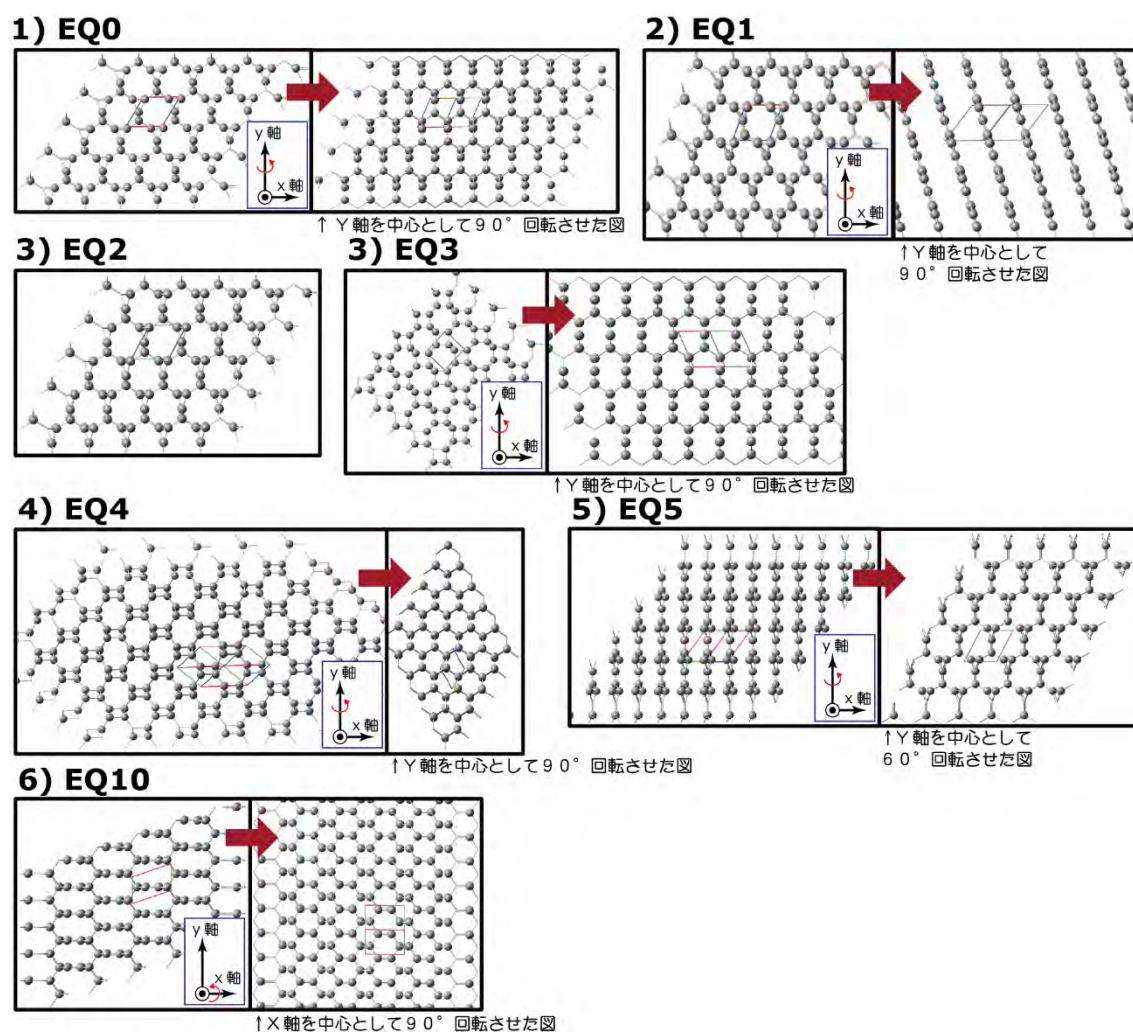


図 3-18 6個の新規結晶多形の構造図 (EQ0~EQ5、EQ10)

3-6 GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いた際の必要な計算時間

原子座標だけでなく、格子ベクトルも探索の対象とし、炭素の結晶構造予測を行った。TV の質量は幾つかの試行の結果 1000 程度が適しており、GRRM 計算の際の計算方法は DFT 法の中でも計算時間が短い generalized gradient approximation (GGA) を用い、得られた構造を GGA よりも高いレベルの局所密度近似 (local density approximate; LDA) 等で構造最適化を再度行い、エネルギーと結晶構造を得た。

単位格子あたりに炭素原子 4 個を含む系では GRRM 計算で得られた各構造に対しては DFT 法で高い計算レベルで構造最適化を行い、低い計算レベルの場合と同じ構造に収束する事を確認している。また、実験ですでに知られているグラファイトやダイヤモンドを含む 4 種類の構造以外に K4 に似た構造である EQ4 や EQ0、EQ1、EQ2 という新しい構造の候補が得られた。

2core 分⁴²の CPU を用いて計算を行った際には、単位格子あたりに炭素原子 4 個を含む系では約 1 年間、窒化ホウ素で約半年間という膨大な時間が必要であった。そこで、DFT 法を SCC-DFTB 法に置き換えて計算時間を大幅に短縮した。

一方で、同じ勾配計算総数が必要な計算を DFT 法で行うと、約 7 ヶ月必要となり、1core で比較した際に約 5 倍、SCC-DFTB 法の方が速い事が解かった。(図 3-19 総計算時間の比較) 同計算機の 1core 分の CPU で比較した際に、SCC-DFTB 法で 7081 回の勾配計算を必要とする計算の場合、勾配計算 1 回当たりが 525 秒かかると総計算時間は表 3-2 のように約 1 ヶ月半かかる。この計算時間の大幅な短縮により、LADD の制限を行う必要が無くなった。

表 3-2 総計算時間の見積もり

固体 [PBC]	4C / 1 unit	勾配計算一回 当たりの計算時間 [秒 / 回]		勾配計算総数 [回]	総計算時間 [日]
		SCC-DFTB	525	7081	43.03
		DFT	2592.7	7081	212.49

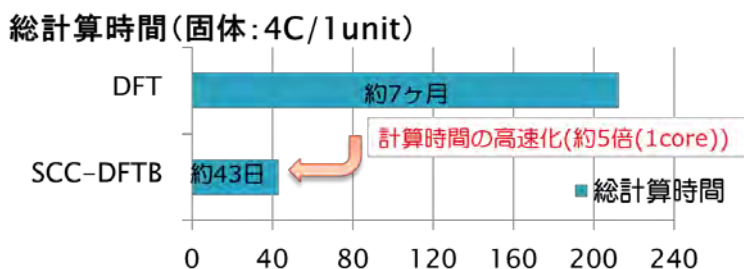


図 3-19 総計算時間の比較

3-7 GRRM/SCC-DFTB 法による探索と従来の GRRM/DFT 法による探索で得られた結晶多形の比較

SHS 法による結晶構造予測では空間群などの指定や対称性を考慮する必要がない。ランダムな初期構造から GRRM/DFT 法による計算によって、見つかった EQ を含む 6 個の新規結晶構造の候補を自動的に探索できた。

Rhombohedral Graphite、Diamond、Hexagonal Diamond、K4 という実験で得られた結晶構造では、GRRM/SCC-DFTB 法と GRRM/DFT 法を比較すると、概ね一致しており、相対エネルギーの関係もよく似た関係となっている点から初期探索には SHS 法と SCC-DFTB 法を連結する方法が有効である事が解る。(図 3-20 に新規結晶多形を含めたエネルギー曲線を図示し、表 3-3 に第一近接距離やエネルギーを示している。) 表 3-3 に示すように、GRRM/SCC-DFTB 法及び GRRM/DFT 法の場合ともにユニットセル当たりの体積や第一近接距離 (d_0) とともに実験と概ね一致していることがわかった。

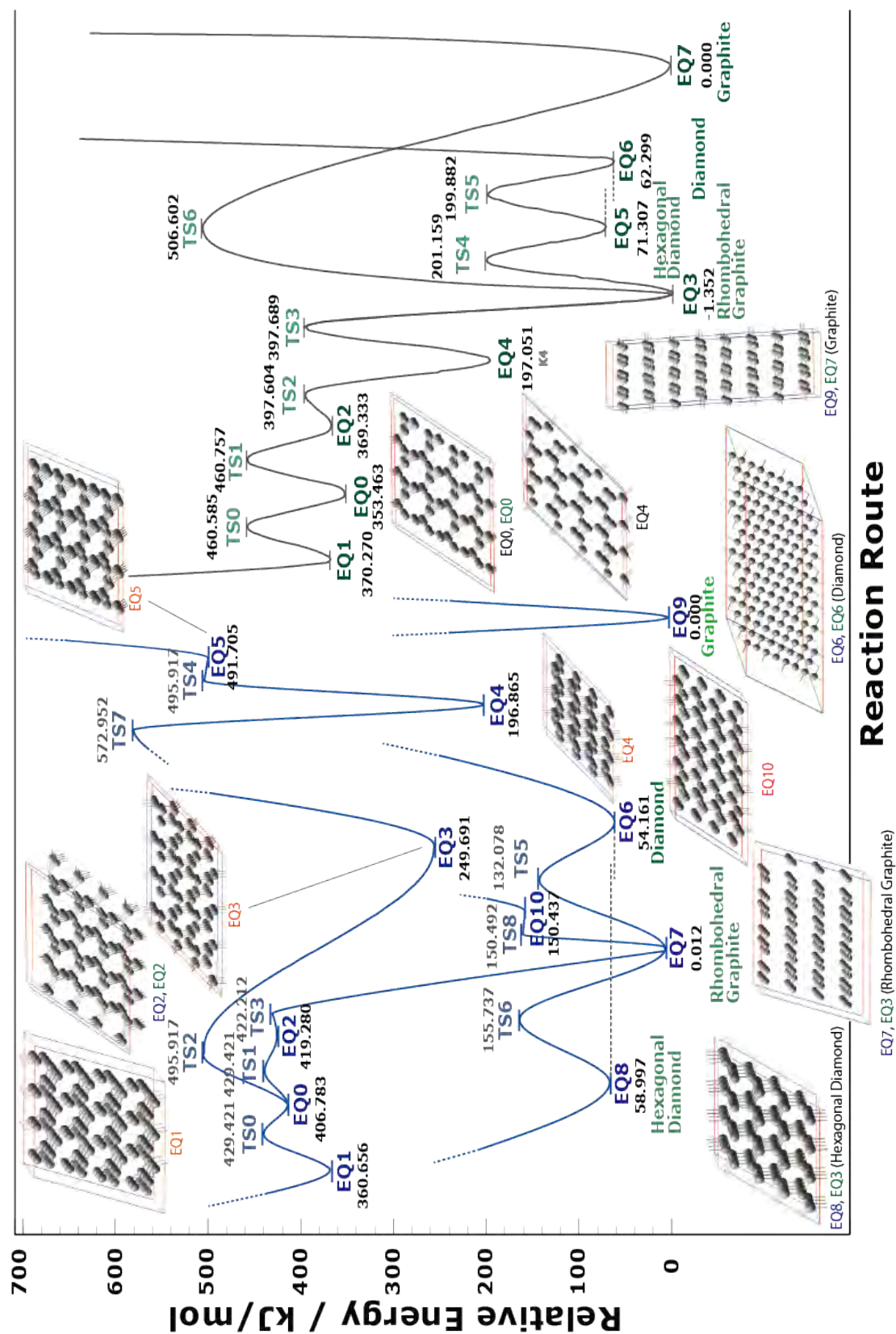


図 3-20 SHS 法と DFT 法の連結（右側）と SCC-DFTB 法との連結（左側）

表 3-3 SHS 法と DFT 法及び SCC-DFTB 法との連結の結果と実験値との比較
(Source の番号は引用文献番号である。)

	Known name	Method	Source	$V_0[\text{\AA}^3/\text{unit}]$	V of CIF file	$d_0[\text{\AA}]$	$d_{111}[\text{\AA}]$
EQ0	--	DFTB		29.62		1.31	
(EQ0)		DFT		29.63		1.31	
EQ1	--	DFTB		42.15		1.39	3.28
(EQ1)		DFT		25.99		1.45	
EQ2	--	DFTB		25.97		1.45	
(EQ2)		DFT		25.92		1.45	
EQ5	--	DFTB		28.29		1.35	
EQ7	RhombohedralGraphite	DFTB		31.98		1.42	3.52
(EQ3)	"	DFT		29.27		1.42	3.32
Exp.	"		84		69.96	1.42	3.35
EQ3	--	DFTB		24.27		1.33	
EQ4		DFTB		24.77		1.50	
(EQ4)	K4	DFT		25.87		1.50	
Exp.	"	GGA(PW91)	85			1.46	
Exp.	"	LDA	85			1.44	
EQ8	HexagonalDiamond	DFTB		21.20		1.54	
(EQ5)	"	DFT		21.21		1.54	
Exp.	"		86		22.25	1.53	
EQ6	Diamond	DFTB		21.12		1.54	
(EQ6)	"	DFT		22.61		1.54	
Exp.	"	Expt.	87	20.13	45.37	1.54	
EQ9(EQ7)	Graphite	DFT		29.65		1.42	3.18
Exp.	"	Expt.	88	30.47	35.18	1.42	3.35
EQ10	--	DFTB		26.37		1.34	2.70*

(Source の番号は 84, 85, 86, 87, 88。)

4 C₆H₆の異性体探索

4-1 歴史と背景

4-2 C₆H₆の異性体探索の歴史

György Pólya によって、1935 年にベンゼンの異性体である C_{6+n}H_{6+2n} の異性体の個数を表す関数が報告された。⁸⁹ グラフ理論を元にした C₆H₆ の異性体探索では、Balaban によって 1973 年に 217 個の異性体が報告された。⁹⁰ グラフ理論においては、細矢治夫が「Topological index **Z**」という考えを導入しグラフ理論的な分子軌道法を提案し、Clar's aromatic sextet を説明した。⁹¹ その細矢治夫等と I. Gutman により分子の安定性と **Z** との相関が報告された。⁹² また、I. Gutman は A. T. Balaban によって名付けられた“Benz-Möbiusstripane”（図 4-2 の **33**）と 20 個の異性体を報告した。⁹³ 彼は有名な 5 個の C₆H₆ の異性体（図 4-2 の **1-4, 10**）と 7 個のすでに知られている異性体（図 4-2 の **5-7, 11, 12, 17, 26**）に、Dewar によって考え出された異性体（図 4-2 の **8, 15, 20, propa-1,2-dien-1-ylidenecyclopropane**）について議論した。

これらのグラフ理論を引き継ぎ進化させ、1992 年に R. Grund 等は MOLGEN⁹⁴（数学的な組み合わせで各原子が通常の原子価に従う構造異性体を迅速に探索することが可能である。）を開発し、1995 年に C. Benecke 等は C₆H₆ の異性体を 217 個報告した。⁹⁵ その MOLGEN とは別の手法により幾何学的に 263 個の初期構造を元にして、高い計算レベルで構造最適化を行うと、MOLGEN で得られた 217 個よりも 1 個多い 218 個の C₆H₆ の異性体が得られた事を T. C. Dinadayalane 等は 2004 年に報告した。⁹⁶

これら以外の C₆H₆ の量子化学的な異性体探索では、1997 年に J. Jeevanandam や R. Gopalan が MNDO 法を用いた異性体探索によって 30 個の異性体を報告した。⁹⁷ Havenith 等はベンゼンと Dewar benzene との間に不安定な (CH)₆ 中間体や TS が多参照配置間（multi-reference）計算によって存在することを報告した。⁹⁸ また、Mebel 等は *ab initio* 分子軌道計算である RRKM（Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus）理論を用いた *o*-C₆H₆、*m*-C₆H₆、1,3-hexadien-5-yne（図 4-2 の **17**）、*p*-C₆H₆ からの異性化経路探索を行っていた。⁹⁹ *o*-C₆H₆ と *m*-C₆H₆ は炭素原子についている 1 個の水素原子の位置の違いに対応する。（図 4-1 *o*-C₆H₆、*m*-C₆H₆、*p*-C₆H₆ の分子構造図参照）これにより、C₆H₅ + H のようなベンゼンの分解の過程が存在する可能性があることが報告された。

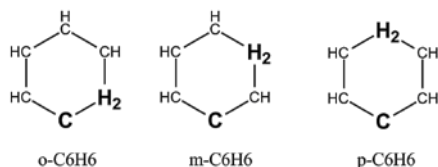


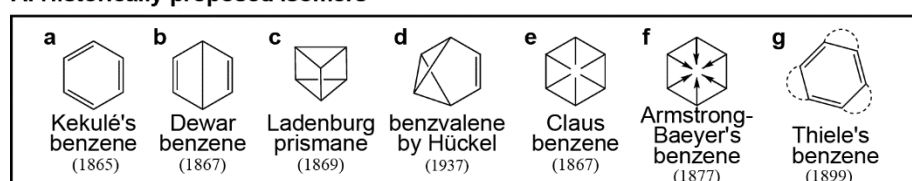
図 4-1 *o*-C₆H₆、*m*-C₆H₆、*p*-C₆H₆ の分子構造図

これまでの異性体探索とは異なるが、諸熊奎治はこの RRKM 理論を用いて $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ラジカルの熱分解メカニズムを報告した。L. K. Madden 等はフルベンからベンゼンへの異性化経路探索を行った。¹⁰⁰ また、これら以外にも様々な異性化経路探索がなされていた。

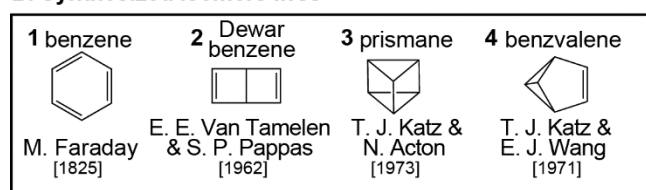
4-3ベンゼンの歴史的背景及び代表的な異性体例

C_6H_6 は炭素原子6個、水素原子6個からなり、ベンゼンが代表例として挙げられる。そのベンゼン 1 は芳香族炭化水素では最も簡単な分子であり、1825 年に M. Faraday¹⁰¹によって初めて発見された。しかし、その構造は明確には解っていなかった。そして、19 世紀中頃から 20 世紀中頃に掛けて様々な科学者がベンゼンの構造を提案した。(図 4-2A.を参照) その最も代表的な例として、Kekulé が平面型 6 員環構造を提案¹⁰²したのが 1865 年であり、1 重結合と 2 重結合で交互に表された構造式を有する Kekulé benzene a として現在でも使われている。

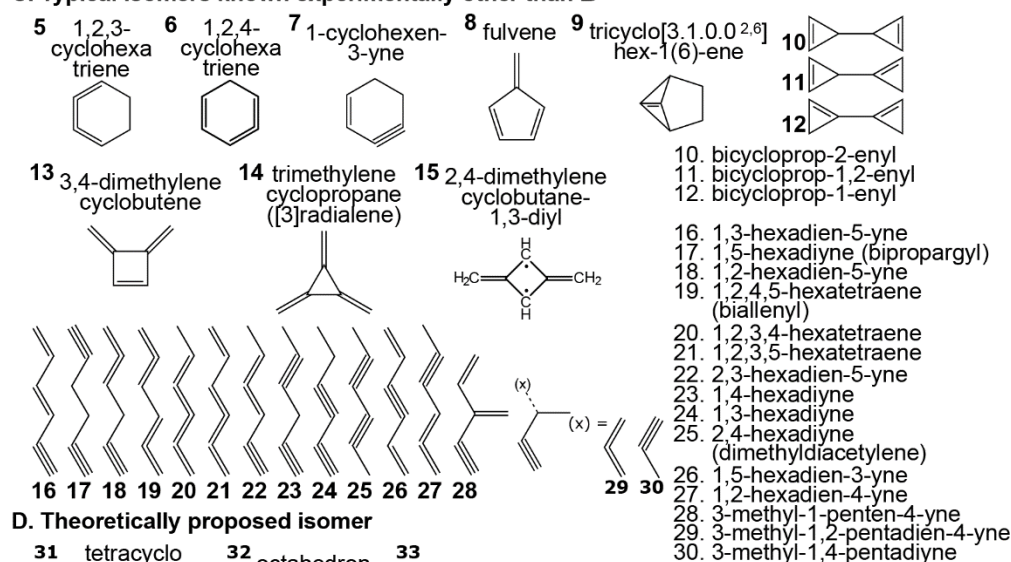
A. Historically proposed isomers



B. Synthesized isomers in A



C. Typical isomers known experimentally other than B



D. Theoretically proposed isomer



図 4-2 C_6H_6 の構造

A ; ベンゼンに対して歴史的に提案された構造 (ラベル a~g)

B ; A の中で実際に合成された異性体 (ラベル 1~4)

C ; 他の実験的に知られている代表的な異性体 (ラベル 5~30)

D ; 理論的に提案されている異性体 (ラベル 31~33)

1867 年には Dewar が Dewar Benzene **b** を¹⁰³、Claus が Claus Benzene **e** を提案¹⁰⁴し、当時 Claus は相当な数の論文¹⁰⁵を出した。その 2 年後である 1869 年に Ladenburg も独自にベンゼン構造 (**c**) を提案¹⁰⁶し、更に 1877 年には Armstrong 及び Bayer が、1899 年には Thiele が各々異なったベンゼンの構造 (Armstrong-Baeyer's benzene **f**, Thiele's benzene **g**) を提案した。¹⁰⁷ 20 世紀に入って Hückel によっても独自のベンゼン構造 (**d**) が提案された。¹⁰⁸ これらの 6 種類の提案されたベンゼン構造の中に、本来のケクレ型ベンゼンの異性体が 3 種類実在していた。それら 3 種類は 1 個目が、Dewar が提案し、1962 年に E. E. Van Tamelen や S. P. Pappas により実際に合成された Dewar Benzene **2**、2 個目が Ladenburg が提案¹⁰⁹し、1973 年に T. J. Kats や N. Acton により合成された prismane **3**¹¹⁰、最後が Hückel によって提案され、1971 年に T. J. Katz¹¹¹や E. J. Wang によって合成された benzvalene **4** である。(図 4-2 B.を参照)

これら 4 種類 (**1~4**) 以外にも C_6H_6 の異性体は数多く存在している。筆者が調べあげた C_6H_6 の異性体を図 4-2C.の **5~30** に挙げてあり、その中に 30 種類の実在する異性体が含まれていることを確認した。ベンゼンの異性体として非常に有名なものは Thiele によって合成された 5 員環を有するフルベン **8** である。¹¹² フルベンの誘導体は Bergmann 等によって報告された。¹¹³ cis- and trans-1,3-hexadien-5-yne **16** はベンゼンの合成にも使われている事が Hoph 等によって報告された。¹¹⁴その他には、三員環を有する異性体として、bicyclopropenyl (bicycloprop-2-enyl **10**、bicycloprop-1,2-enyl **11**、 bicycloprop-1-enyl **12**)がある。¹¹⁵ Shakespeare benzenes¹¹⁶と言われる 1,2,3-cyclohexatriene **5** や 1-cyclohexen-3-yne **7** や Christl benzenes と言われる 1,2,4-cyclohexatriene **6** がある。¹¹⁷ 4 員環を有する異性体として、3,4-dimethylenecyclobutene **13** は 1,5-hexadiyne (bi-propargyl) **17** からか、または、1,2-hexadien-5-yne **18** と biallenyl (1,2,4,5-hexatetraene) **19**¹¹⁸からの 2 種類の出発物質から合成される。¹¹⁹ 直鎖状分子である 3-methyl-1,4-pentadiyne **30** は他の直鎖状分子等と共に H. Maurer や H. Hopf によって報告された。¹²⁰ ベンズバレンに似た構造を有する Tricyclo [3.1.0.0^{2,6}] hex-1(6)-ene **9** は U. Szeimies-Seebach 等によって実験的に存在していることが報告された。¹²¹ 単結合で環を生成し、その環の角に二重結合があるラジアレノ類の一種である Trimethylene cyclopropane ([3]radialene) **14** は -78° C で安定であることが報告された。¹²² ビラジカル分子である 2,4-dimethylenecyclobutane -1,3-cyclobutadiyl **15** (1,3-dimethylenecyclobutadiene)は G. J. Snyder 等によ

って確認されている。¹²³

一方、実験的ではなく理論的に挙げられている一例として、[3]radialene **14** からの化学反応経路において Tetracyclo [3.1.0.01,3.0^{3,5}] hexane **31** からの経路探索が報告された。¹²⁴ また、octahedron 型構造を有する **32** は J. Chandrasekhar によって提案¹²⁵されているが、安定には存在せず prismane **3** に収束する。(彼らは筆者が GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いて別途探索したヘキサシラベンゼン¹²⁶に対しても報告している。) 最後に、Benz-Möbiusstrip⁹³ane **33** は、I. Gutman 等によって提案⁹³されており、筆者が開発した GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いた全面探索の結果 EQ813 として得られた構造と一致した。しかし、この構造はより高い計算レベル (MP2/aug-cc-pVTZ) で構造最適化計算をすると、ベンゼンと同じ(CH)₆の化学式であり、芳香族性を若干有しながらも非平面な 6 員環を有する EQ51 と同じ構造になることが解った。

4-4GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いたC₆H₆の異性体探索

C₆H₆ は様々な異性化経路探索が古くから興味を持たれ、行われていたことは前節で記述したとおりである。本研究では、筆者が開発した GRRM/SCC-DFTB 法を用いて、C₆H₆ の限定探索及び全面探索を行った。その SHS 計算では ADD の大きい経路を優先して限定探索する *l*-ADDF 法 (LADD=5) 及び全面探索する *f*-ADDF 法を行った。超球面探索のために非常に多くの勾配計算を行うため、*ab initio* 計算と組み合わせた場合は莫大な計算時間がかかってしまうが、その代わりに SCC-DFTB 法を用いると大幅に高速化され、全面探索の結果、最安定構造であるベンゼンを含む 7062 個の EQ と 26663 個の TS が約 1 年と数ヶ月で自動的に得られた。異性体数をエネルギーに対してプロットするとほぼ滑らかな曲線が得られた。*l*-ADDF で得られた結果を図 4-3 に示す。

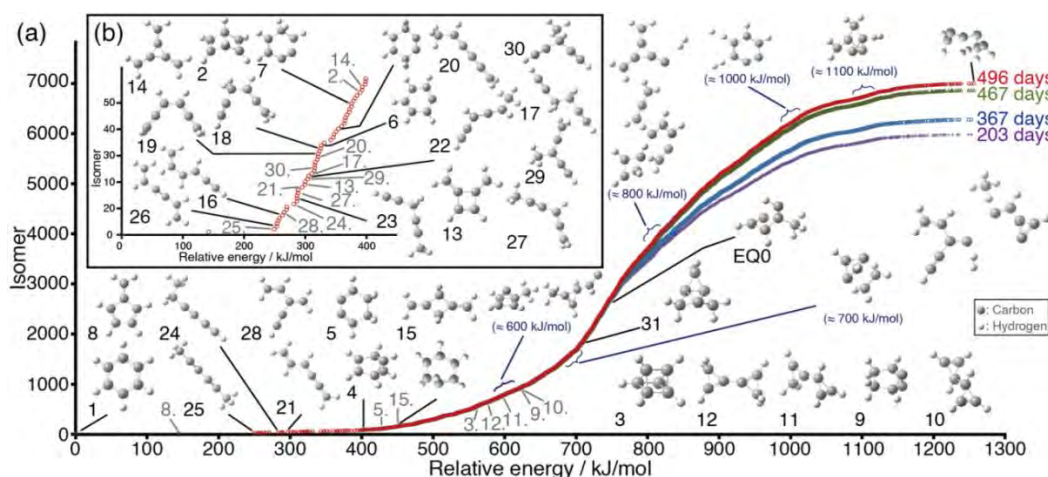


図 4-3 a) SCC-DFTB 計算レベルでの C₆H₆ の異性体のエネルギー分散
b) a)において、400 kJ/mol 以下の低エネルギー領域の拡大図

4-5 C_6H_6 の初期構造

今回の探索で用いた初期構造は炭素原子 6 個と水素原子 6 個をランダムに配置した下記図 4-4 の構造である。

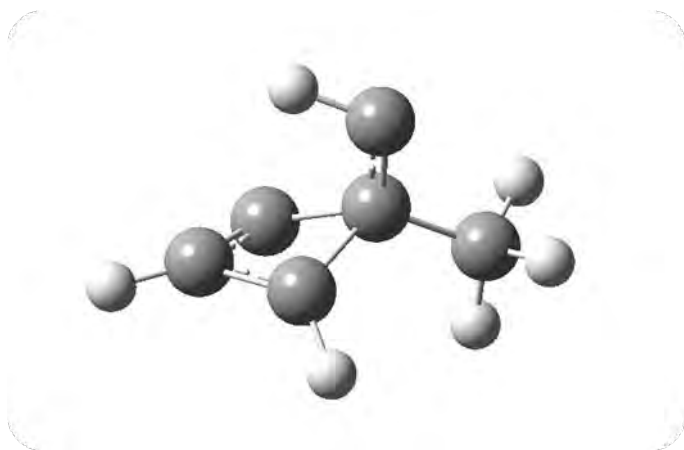


図 4-4 GRRM/SCC-DFTB 法で用いた C_6H_6 の初期構造

4-6 C_6H_6 の探索方法

図 4-4 の初期構造から、GRRM/SCC-DFTB 法⁴を用いて、各異性体の自動全面探索を行った。DFTB 計算では Self Consistent Charge (SCC) オプションを使用し、SCC-DFTB 法のパラメータとして mio-1-1³を用いた。SCC-DFTB 計算は dftb+プログラムを用いてそれぞれ行った。SHS 計算では全面探索である *f*-ADDF(full-ADD-following)法を用いその結果を基に GRRM のオプションである ReStruct 計算(指定した計算レベルでの各構造の再最適化)を行った。この ReStruct 計算では探索で得られた全 EQ, TS, DC 構造に対して B3LYP/6-311G(d,p)レベルでの計算レベルを上げての構造最適化(ReStruct)を行った。

4-7 GRRM/SCC-DFTB プログラムの探索結果

図 4-3 は GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いて計算した結果であり、赤色のプロットは実計算時間 496 日(約 1 年 4 ヶ月)間で得られた、7000 個の EQ 及び 26229 個の TS を示している。紫色のプロットは実計算時間 203 日間(約 6 ヶ月)で得られ、5796 個の EQ が得られていた。この 203 日間と 495 日間の計算で得られた結果と比べると、EQ の数が増えたのは 700kJ/mol よりエネルギーの大きい不安定な領域でその大部分が増加している。396 日目からの 100 日間の計算によって増えた EQ のうち最もエネルギーの低いものは 686kJ/mol に位置する。最初の 180 日間の計算では約

6000 個の EQ が見つかり、すでに探索された後半の 120 日間では 1000 個の EQ が増えたことになる。本探索は芋づる探索であり、最初は等比級数的に急激に EQ が増えるが、探索が終わりに近づく頃には、同一の EQ に到達するために新しく見つかる EQ の数が急激に減少する。これまで 7062 個の EQ が見つかったが、これまでに探索した SHS 経路とすでに得られた EQ の数及びその時間経緯から計算して、7100 個から 8000 個が最終的な EQ の数だとするならば、今回得られた約 7000 個の EQ はその 88%~99%を網羅していると考えられる。

得られた代表的な異性体の分子構造図を図 4-3 に挙げている。図 4-3 の挿入図ではエネルギーが 400kJ/mol 以下の安定な領域を拡大しており、ベンゼン **1** から始まり、2 番目に安定なフルベン **8**、3 番目に安定で直鎖状分子である 2,4-hexadiyne (dimethyldiacetylene) **25** と続き、1,5-hexadien-3-yne **26** などしばらく直鎖状分子が続いた後に、四員環を有する 3,4-dimethykenecyclobutene **13** や六員環の 1,2,4-cyclohexatriene **6** や Dewar benzene **2** や三員環を有する trimethylenecyclopropane ([3]-radialene) **14** が続く。最安定のベンゼンは、2 番目に安定なフルベンのエネルギーと比較して B3LYP/6-311G(d,p)レベルで 148kJ/mol も安定である。600kJ/mol 付近からカルベン構造やビラジカル構造が出現し始め、800kJ/mol 付近で [3]radialene から 1 個の水素分子が解離しファンデルワールス接触した構造などが得られ始める。そして、1000kJ/mol 付近では水素分子と水素原子が解離しファンデルワールス接触した構造や cyclohexa-1,3-dien-5-yne と水素分子がファンデルワールス接触した構造や buta-1,3-dien とエタン分子がファンデルワールス接触した構造などがあり、これらはベンゼンを形成する際の間体でもある。1100kJ/mol 付近では複雑で不安定な構造とファンデルワールス接触した構造が得られている。また、最も不安定な構造は複雑な分子が極端に折れ曲がった様な構造が得られている。

すでに知られている C₆H₆ の異性体は図 4-2 の B 及び C に挙げたとおり 30 個ある。今回の *l*-ADDF (LADD=5) では、それら 30 個のうち prismane **3**、Dewar benzene **2**、2,4-hexadiyne **25** は見つからなかったが、その一方で *f*-ADDF 探索では 30 個全てが見つかりしている。

Molgen で得られ原子価を満たす 217 個の構造から B3LYP/6-311G(d,p)レベルで構造最適化を行うと 146 個が図 4-4 の初期構造から出発した場合と同様の構造に収束したが、残りの構造は収束しなかった。今回確認した Molgen 構造は全て 850kJ/mol 以下のエネルギー領域に存在していた。また 700kJ/mol 以下では約 1500 個の異性体が存在しており、その中には六員環、五員環、四員環、三員環や bicyclic、tricyclic、tetracyclic 型なども存在していた。1300kJ/mol 以上のエネルギーをもつ異性体は存在していなかった。

4-8 B3LYP/6-311G(d,p)で構造最適化計算したC₆H₆の異性体

前節の図 4-3 では、GRRM/SCC-DFTB を用いた計算結果（図 4-5 の Before ReStructと同じ）を示した。この計算は半経験的分子軌道法であるため、より高い計算レベルである DFT 法の B3LYP/6-311G(d,p)レベルで構造最適化を行った。

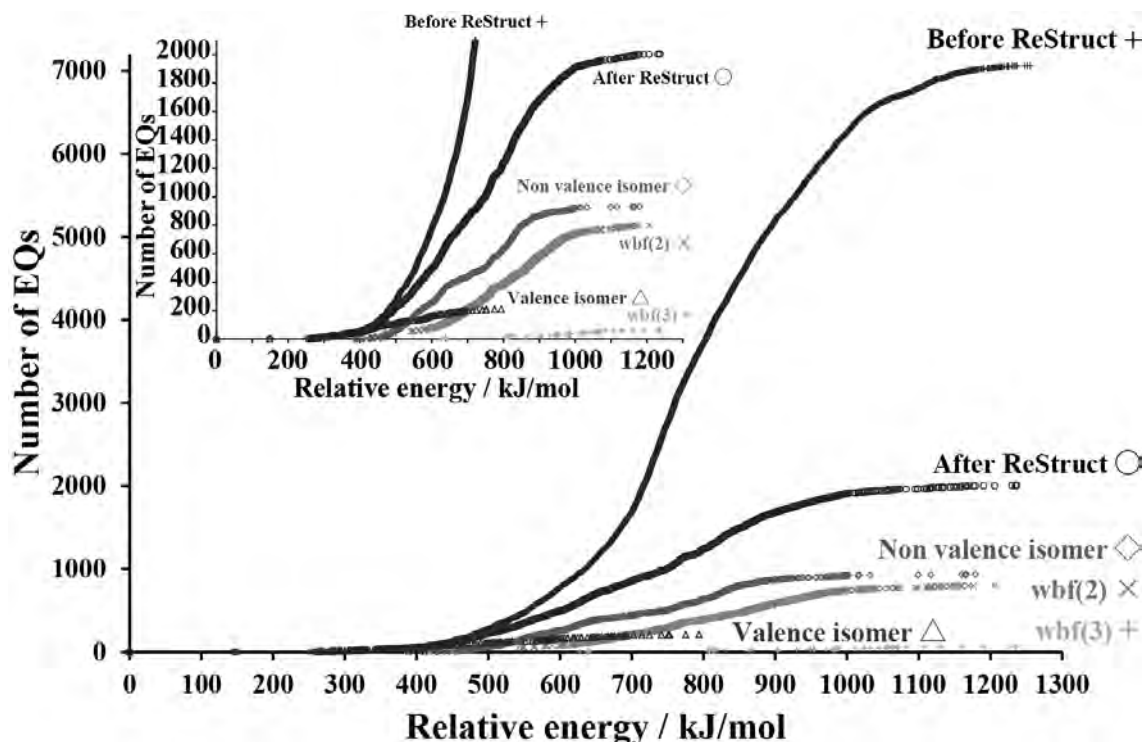


図 4-5 C₆H₆ の異性体について、SCC-DFTB 計算レベルで探索された構造と再構造最適化（ReStruct）前後のエネルギー分散の比較

図 4-5 に、その結果としてエネルギー（Before ReStruct は SCC-DFTB レベル、After ReStruct は DFT レベル）の順に EQ の数を積算して得た曲線を示す。また、wbf(N) (N = 1, 2, 3) は各々 weakly bounded one fragments (◇)、weakly bounded two fragments (×)、weakly bounded three fragments (+) に対応している。

(挿入図) EQ 数 0-2000 の拡大図である。

4-9 C₆H₆の異性体をB3LYP/6-311G(d,p)レベルで計算した構造最適化結果

今回得られた、異性体の一例をわかりやすく図 4-6 に示す。B3LYP/6-311G(d,p)レベルで構造最適化を行った結果、最安定構造のベンゼンから 45 個の低いエネルギー領域の異性体の一覧を図 4-7 に挙げている。

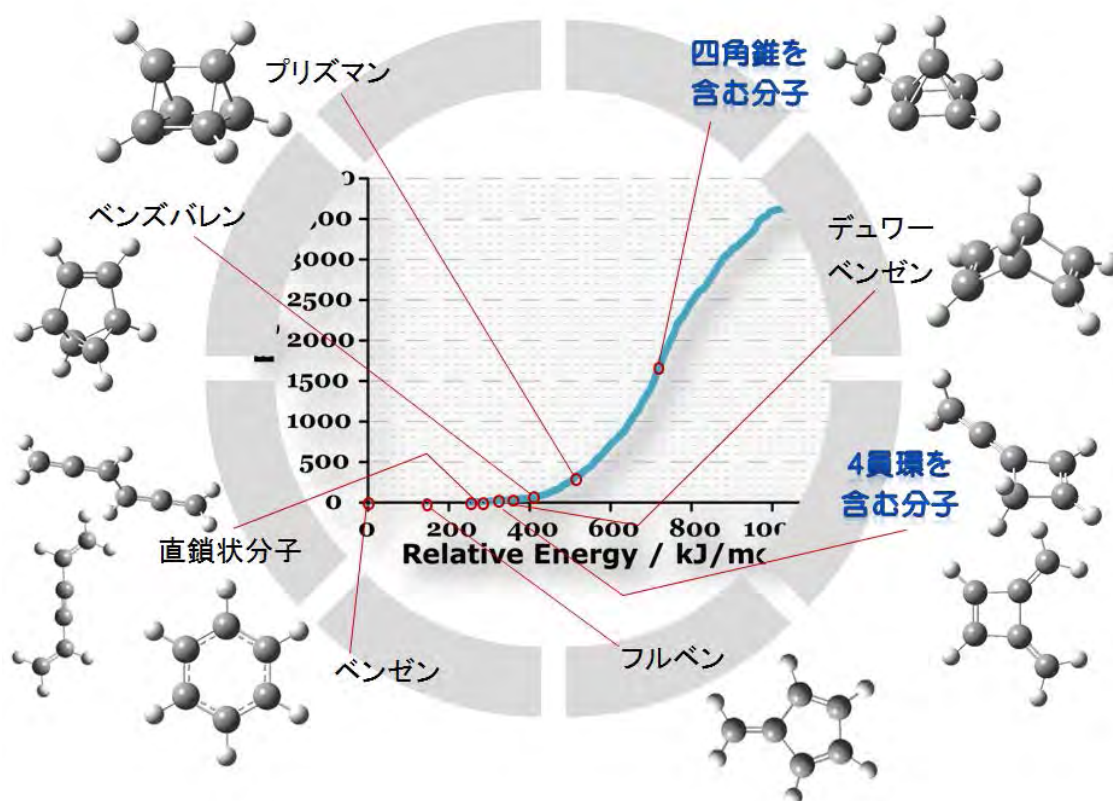


図 4-6 代表的な異性体例

B3LYP/6-311G(d,p)レベルで構造最適化を行った結果、Before ReStruct (+印)の7062個のEQが図4-5のAfter ReStructのようにおよそ1/3の2004個のEQに減少した。この2004個は(1)212個の原子価異性体 (Valence isomer)、(2)928個の1個またはそれ以上の原子が原子価を満たしていない非原子価異性体 (Non valence isomer)、(3)798個の2組のファンデルワールス接触した分子クラスター (weakly-bounded forms; wbfが2組でwbf2とする。)、(4)66個のwbf3(wbfが3組)の合計4種類に分類できる。非原子価異性体は全EQの46.3%、wbf2が39.8%と大半を占めていることがわかる。非原子価異性体の数である928個は原子価異性体の数212個の約4.4倍に相当する。EQの数が高い計算レベルで構造最適化することによって減った原因は複数の非原子価異性体などが同じ構造に収束したり、計算が収束しなかったためである。探索した212個の原子価異性体は実験的に知られている全ての異性体を含んでいた。その212個の異性体の中には回転異性体が含まれており、固有の異性体は153個であった。Dinadayalane等は263個の初期構造からB3LYP/6-31G(d)やMP2/6-31G(d,p)レベルで構造最適化を行い、151個及び157個の異性体を報告した。⁹⁶ 上述したGRRM/SCC-DFTBプログラムで得られB3LYP/6-311G(d,p)で構造最適化して得られた153個の異性体と同じ程度の数を得

られている。今回、Molgen で得られる 2 1 7 個の異性体と GRRM/SCC-DFTB プログラムで得られた 1 5 3 個の異性体の構造が同じであるかの対応関係を厳密に原子価に対応する結合長で判定することには、恣意性が伴うという難しさがある。図 4-8 であげた 3 個の異性体は描画ツールの一つである GaussView 5.0.9 で描画すると一見異なった構造にも判定できる。GaussView では炭素原子間距離を一重結合では 0.770 Å、半結合では 0.700 Å、二重結合では 0.670 Å、一重結合では 0.602 Å という敷居値で結合を描画している。しかし、原子価を判定するには結合長だけで無く、AIM (Atoms-in-Molecules method) 解析を行うなどの検討が必要となるが今回は行っていない。

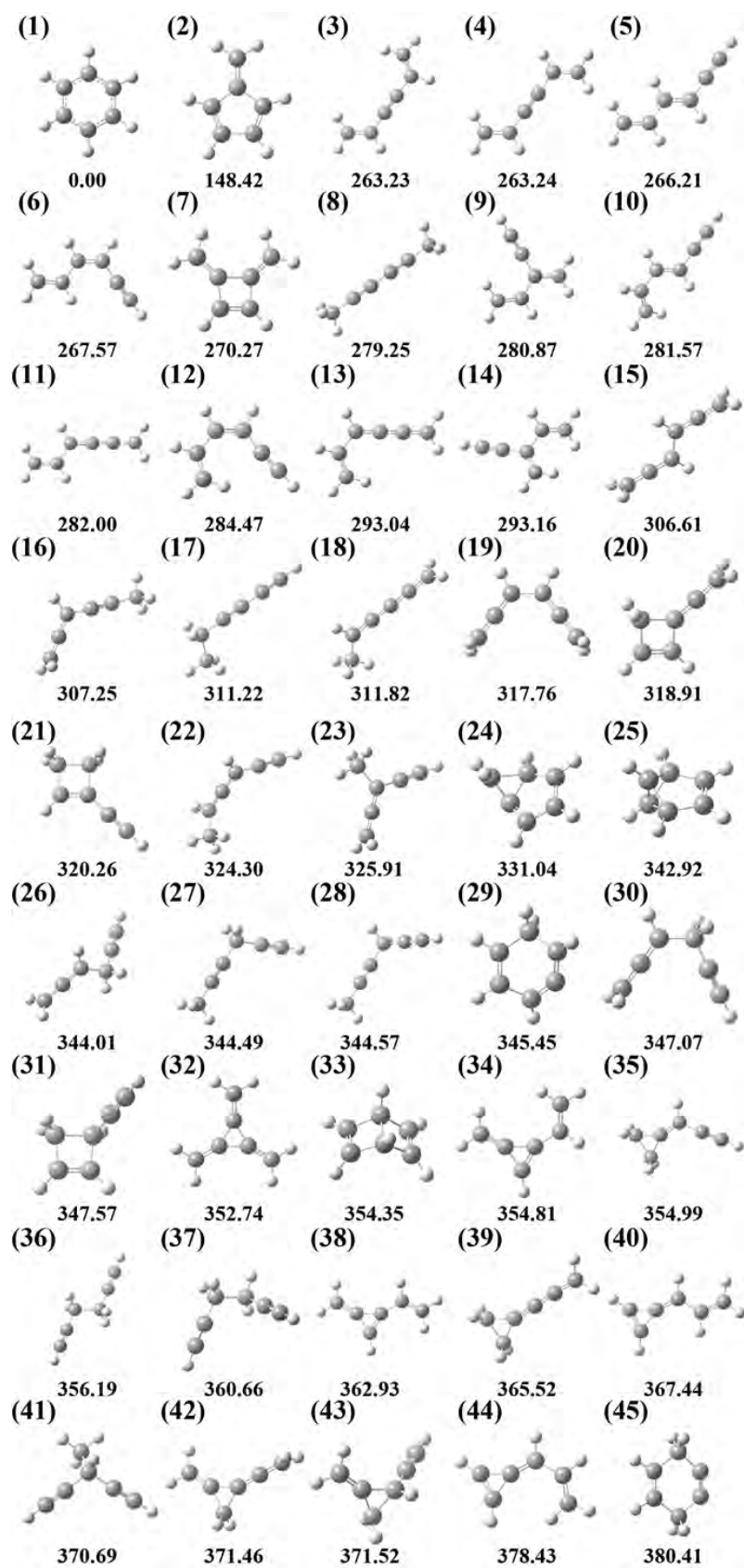


図 4-7 B3LYP/6-311G(d,p)レベルでのC₆H₆の低エネルギー領域の異性体

(1) benzene, (2) fulvene, (3)(4) 1,5-hexadiene-3-yne, (5)(6)(10)(12) 1,3-hexadiene-5-yne, (7) 3,4-dimethylenecyclobutene, (8) 2,4-hexadiyne, (9)(14) 3-methyle-1-pentene-4-yne, (11)(13)1,2,3,5-hexatetraene, (15)(19) 1,2,4,5-hexatetraene, (16) 1,2-hexadiene-4-yne, (17)1,3-hexadiyne, (18)1,2,3,4-hexatetraene, (20) 3-vinylidenecyclobut-1-ene, (21) 1-ethynylcyclobut-1-ene, (22) 2,3-hexadiene-5yne, (23) 3-methyl-1,2-pentadiene-4-yne, (24) bicycle[3.1.0]hexa-1,3-diene, (25) benzvalene, (26)(30) 1,2-hexadiene-5-yne, (27)(28) 1,4-hexadyne, (29) 1,2,4-cyclohexatrinene, (31) 3-ethynylcyclobut-1-ene, (32) trimethylenecyclopropane, (33) Dewar benzene, (34) 3-methylene-1-vinylcycloprop-1-ene, (35) prop-2-yn-1-ylidenecyclopropane, (36)(37) 1,5-hexadiyne, (38) 3-methylene-1-vinylcycloprop-1-ene, (39) propa-1,2-dien-1-ylidenecyclopropane, (40) (44) 3-allylidenecycloprop-1-ene, (41) 3-methyl-pentadiyne, (42) 1-methylene-2-vinylidenecyclopropane, (43) 1-ethynyl-2-methylenecyclopropane, (45) 1-cyclohexene-4-yne.

原子価異性体のエネルギーは 0～807kJ/mol にあり、非原子価異性体のそれは 385～807kJ/mol に存在している。つまり、原子価異性体は非原子価異性体よりも安定である事を意味している。しかし、重複した 385～807kJ/mol の領域では両方の異性体が存在している。その領域には 1,2,3-cyclohecadiene (440.8kJ/mol)、prismane (518.2kJ/mol) などが存在している。また、418～1206kJ/mol の領域には wbf2 が、628～1237kJ/mol の領域には wbf3 が存在していた。全 EQ のエネルギーは 0～1237kJ/mol の領域にあり、400～1000kJ/mol の領域に存在する異性体は全 EQ の 92.7%に相当している。そして、385kJ/mol 以下に存在していたのは 45 個だけであった。非原子価異性体は全 EQ の 46.3%、wbf2 が 39.8%と大半を占めていることがわかる。非原子価異性体の数は原子価異性の数の約 4.4 倍に当たる。

4-10 非原子価異性体のカルベン構造とヒラジカル構造

図 4-8 に示す EQ71, EQ88, EQ1990 では一見どれも同じ異性体にも判定できる。結合種がどれくらいの結合長で判断すべきかが曖昧であり、つまり、ある炭素原子の原子価がいくつであるのかを単純に結合長から判定するのは難しく、同一構造であるか判定が非常に難しい問題がある。このことは前節で述べたとおり詳しくは AIM 解析を行う必要がある。

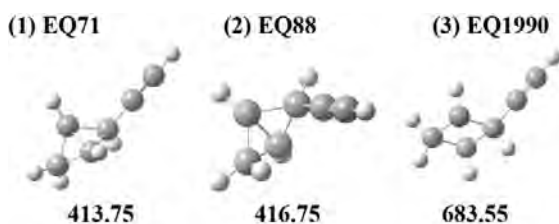


図 4-8 (1) EQ71、(2) EQ88、(3) EQ1990 の構造
(数字はベンゼンを基準とした相対エネルギー (単位: kJ/mol))

図 4-9 に非原子価異性体の一部の例を示す。図 4-9 (5) は C_{2h} 対称性を有する CC 間結合距離が 1.48 Å の菱形構造であり、両端には CC 間距離が 1.34 Å の二重結合がある。この 1.48 Å の一重結合は典型的な一重結合である 1.54 Å よりも短い。このように平面的な炭素骨格では共役特性が寄与している。図 4-9 (6) は C_s 対称性を有しており、図 4-9 (5) と同じく共役特性が寄与している。3 員環の CC 結合間距離は 1.38 Å、1.38 Å、1.36 Å となっており、3 員環の上の C-C 間距離は 1.42 Å、更に上の 2 又の CC 間距離は 1.40 Å、1.40 Å であった。これら全ての CC 間距離は一般的な一重結合距離よりも短い。 C_s 対称性を有する図 4-9 (7) もまた中心の菱形の CC 間距離は 1.44 Å であり、二組のメチル基を繋ぐ菱形の間の CC 間距離は 1.49 Å であった。このように平面的な炭素骨格を含む物には共役効果が見られる場合が多い。

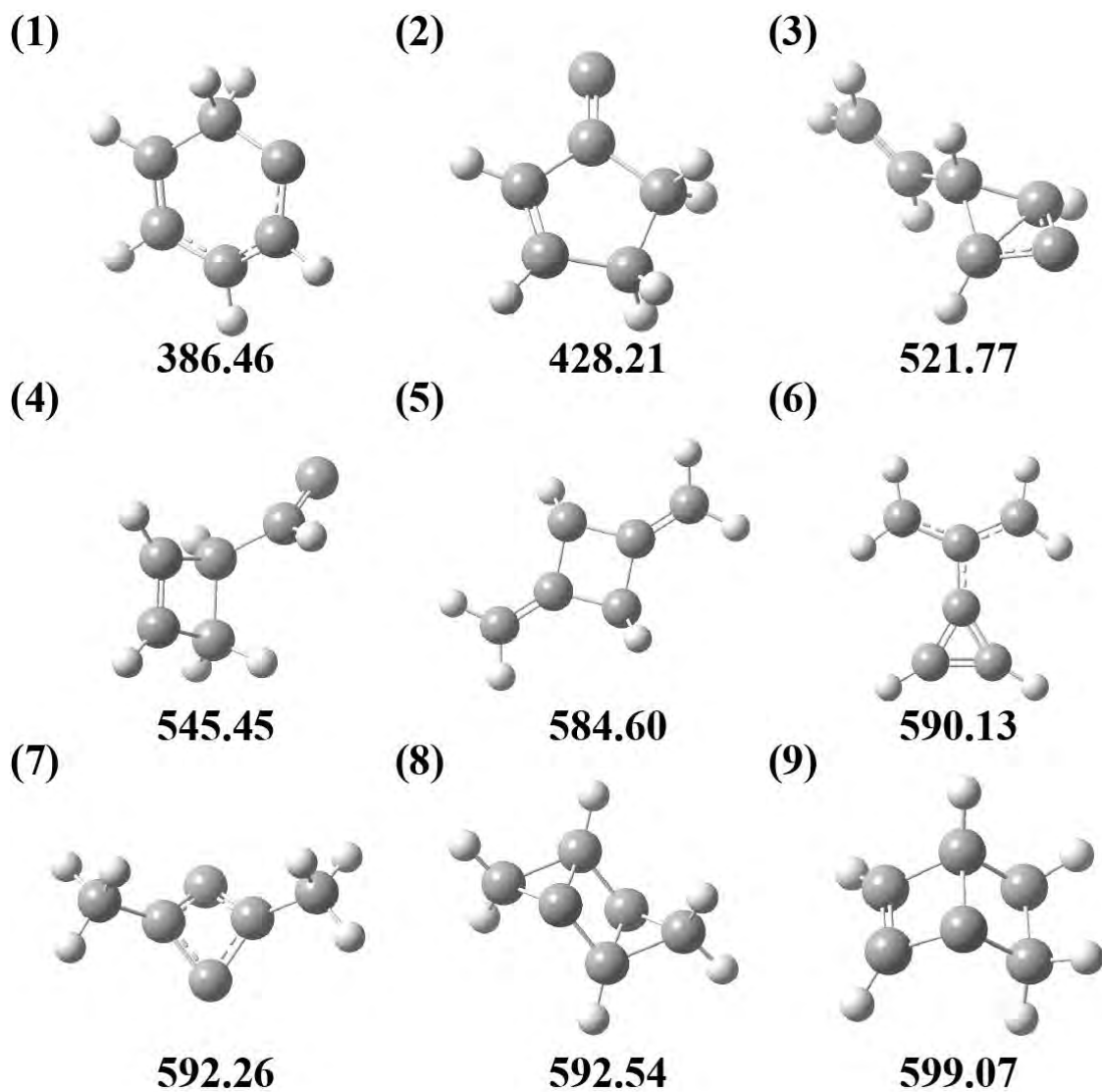


図 4-9 非原子価異性体の例 (分子構造図の下に示したエネルギー値は最安定構造であるベンゼンを 0kJ/mol とした時の相対エネルギー (単位: kJ/mol))

4-11 形式的な超原子価構造

今回得られた非原子価異性体の中には、炭素原子が通常の4価ではなく超えている可能性がある原子を含む異性体が得られており、それらの構造を図4-10に示す。

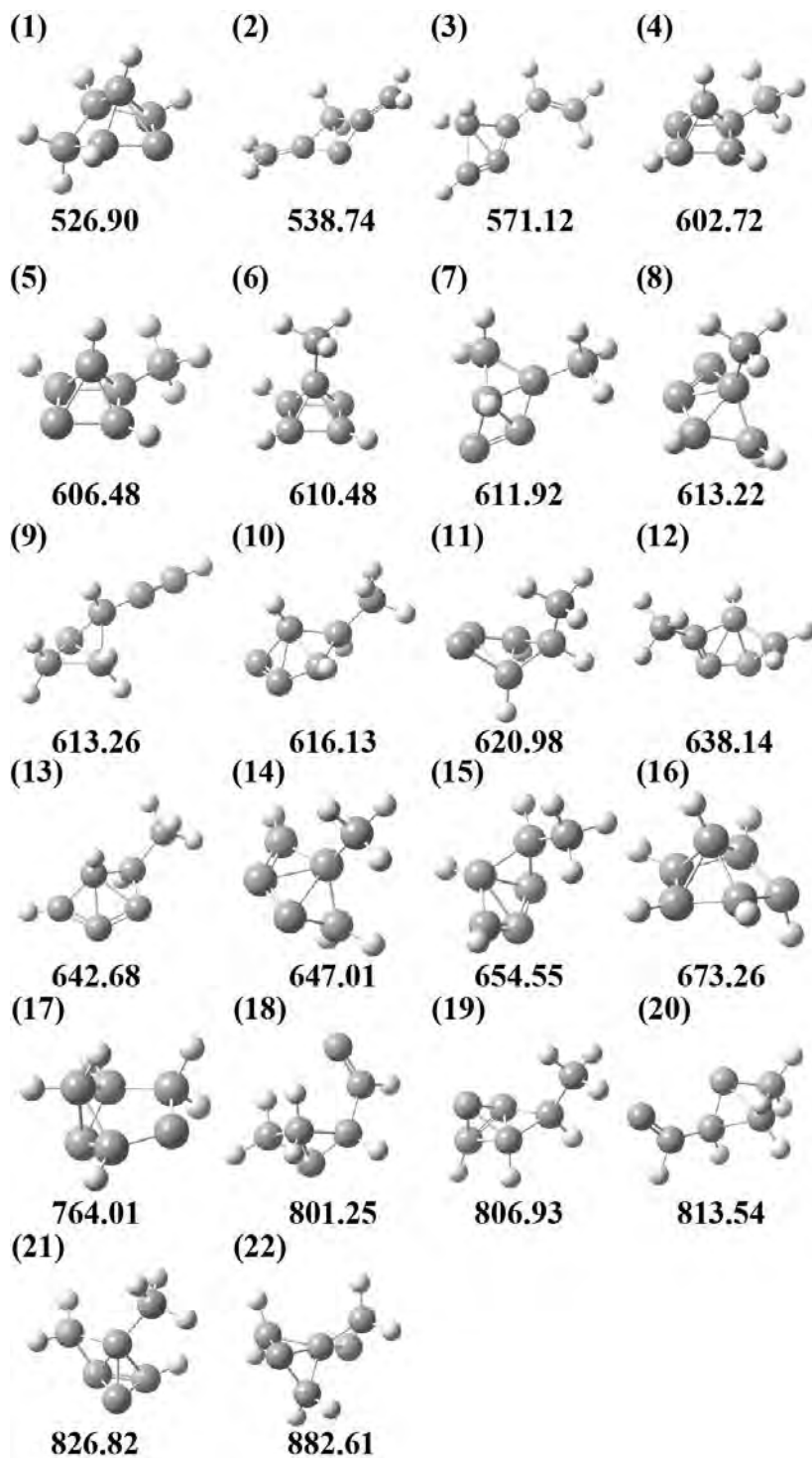


図4-10 5価の炭素原子を含む形式的な超原子価分子例（エネルギー値は最安定構造であるベンゼンを0kJ/molとした時の相対エネルギー（単位：kJ/mol））

これらの異性体はカルベンカピラジカルのどちらかであり、22 個得られていた。5 価の炭素原子の周りの 5 個の CC 間距離はどれも 1.8\AA 以内である。(この 1.8\AA は一般的な一重間結合距離が 1.54\AA だとするならば、経験的に 1.8\AA を超えている場合結合が無いことが多いため、結合の有無を判定する一つの目安の値として用いた。) これらの 22 個の異性体の中で 3 個の形式的な超原子価分子は Dinadayalane 等の探索結果でも得られていた。

低エネルギー領域に位置する形式的な 5 配座炭素原子を含む異性体の分子構造図である図 4-10 (1) は 1 個の CC 結合から 3 方向に CC 結合がある位置に形式的な 5 配座炭素原子がある。図 4-10 (2) は形式的な 5 配座炭素原子との CC 間距離は $1.53\sim 1.77\text{\AA}$ であった。これらは先程の 1.8\AA 以内の範囲内にあり、結合がある可能性があると考えられる。同様に、図 4-10 (3) は 1 個の低い原子価を有する炭素原子と長い CC 間距離 $1.64\sim 1.77\text{\AA}$ で形式的な 5 配座炭素原子が結合していた。図 4-10 (4) 低い原子価を有する炭素原子と 2 個または 3 個と $1.32\sim 1.50\text{\AA}$ で結合していた。形式的な 5 配座炭素原子を有する最も安定な図 4-10 (1) (526.9kJ/mol) の熱力学的安定性は実際に合成された prismane (518.2kJ/mol) と非常に近いエネルギー値であり、今後異性体として合成される可能性もあるかもしれないと考えている。

4-1 2 異性体であるEQ51とEQ813

分子の対称性は EQ813 が C₂ 対称性であり、EQ51 が C_s 対称性であり、各々構造を図 4-11 に示す。EQ51 は、今回探索した中でベンゼンと分子形が似ている異性体として得られている。

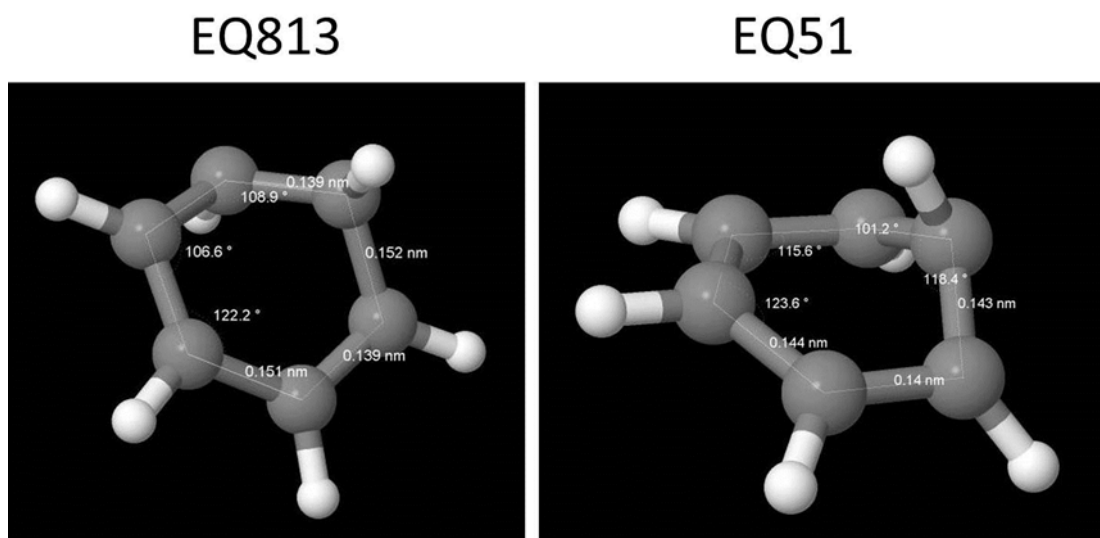


図 4-11 EQ813 と EQ51 の分子構造図 (MP2/6-311G レベルで構造最適化後、EQ51 は MP2/aug-cc-pVTZ レベルで構造の再最適化)

また、様々な計算レベルでの各結合長は図 4-12 に挙げており、EQ51 と EQ813 が実際に高い計算レベルでも得られるかを確認するために、同じ密度汎関数法である B3LYP でも、基底関数を 6 種類 (計算レベルが低い順に 6-311G(d,p), 6-311G(2d), 6-311++G(2d), 6-311G(3df,3pd), 6-311G+(3df,3pd), 6-311++G(d,p) と順にレベルを上げて計算を行った。EQ51 は計算レベルを最も上げた B3LYP/6-311++G(d,p) でも得られることを確認した。また、HOMO である MO21 などは π 軌道的であることがわかった。(図 4-13 参照)

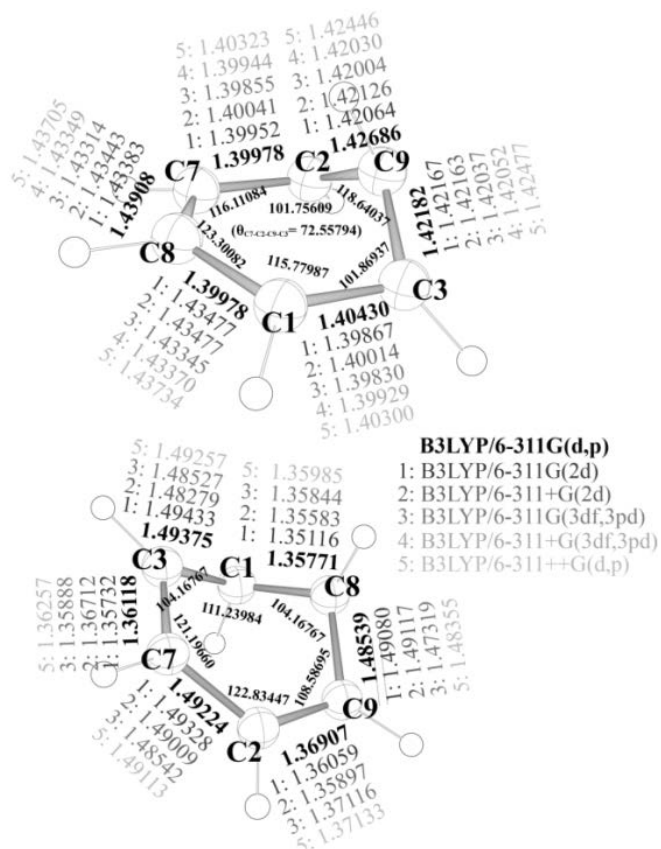


図 4-12 EQ51 (上) と EQ813 (下) の各計算レベルでの詳細な構造図

最後に、HOMO (MO21) を含んだ分子軌道図を図 4-13 に示す。MO21,20,19 では、それらが π 軌道的であることがわかった。

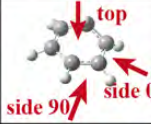
 top side 90 side 0	MO 21	MO 20	MO 19	MO 18	MO 17	MO 16
side 0						
side 90						
top						

図 4-13 HOMO(MO21)を含んだ EQ51 の分子軌道図

4-1 C_6H_6 の異性化経路及びアセチレン三量体からベンゼンへの反応機構

C_6H_6 の代表的な異性体であるベンゼン、ベンズバレン、プリズマン、デュワーベンゼン、フルベンに対応する 5 個の EQ を繋ぐ 1 個の TS のみを経由する一段階での異性化経路 (図 4-14 参照) が SCC-DFTB レベル及び B3LYP/6-311G(d,p) レベルの計算によって見つかった。

上述した一段階以上の異性化経路として、4-4-8 節 4-1-2 で述べたように、ベンゼンは TS64 (500.4 kJ/mol) を経由して EQ51 へ、EQ51 は TS512 を経由して Dewar Benzene へいく異性化経路が見つかった。同じくベンゼンから Dewar Benzene へいく一段階以上の異性化経路として、TS63 を経由して EQ50 へ、EQ50 から TS50/55 を経由して Dewar Benzene へいく異性化経路も見つかったが、その経路は EQ51 を経由する経路よりも、エネルギーが高く構造的に不安定な TS50/55 (701.9 kJ/mol) を経由する。これを確かめるために更に高い計算レベルである MP2/aug-cc-pVTZ レベルでも構造最適化を行い、ゼロ点振動エネルギーを補正するとベンゼン (0 kJ/mol) - TS64 (489.39 kJ/mol) - EQ51 (419.34 kJ/mol) - TS512 (431.64 kJ/mol) - Dewar benzene (331.09 kJ/mol) を経由していたことがわかった。

また、今回、wbf2 や wbf3 の中には星間分子として知られている $^{127}C_2H_2$ 、 C_3H_3 、 C_4H_4 と同じ様な CH や CH_2 の単純なラジカルフラグメントが得られた。今回の探索で用いた ADDF 法では解離チャンネル (DC) も見つけることが出来た。その例の 1 つとして、アセチレン三量体からベンゼンへの異性化経路も見つかった。

アセチレン三量体から TS46/DC を経由し (約 212 kJ/mol の障壁) ベンゼンを生成する経路は、Repé タイプとして知られるベンゼン合成過程を触媒を用いず行うことに相当し、光エネルギー等で進行する可能性がある。

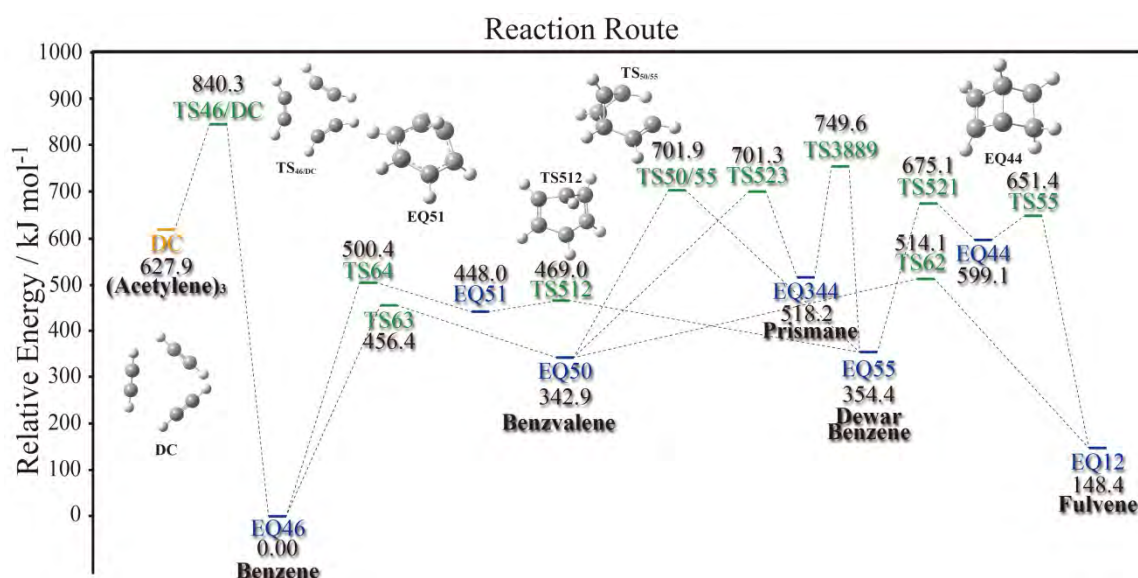


図 4-14 代表的な異性体間の異性化経路のエネルギーダイヤグラム

その生成機構は、アセチレン3分子がベンゼンの形成に有利な6角構造に近い配列をとり、ディールス・アルダー反応とほぼ同様のメカニズムで、2分子が「ブタジエン」の役割を、残りの1分子が「エチレン」の役割をして、結合の強化（+）と弱化（-）を交互に起こし、3重結合が「弱化」して2重結合に、結合のなかったところが「強化」されて単結合になり、ベンゼン環が形成されると考えられる（図 4-15 参照）

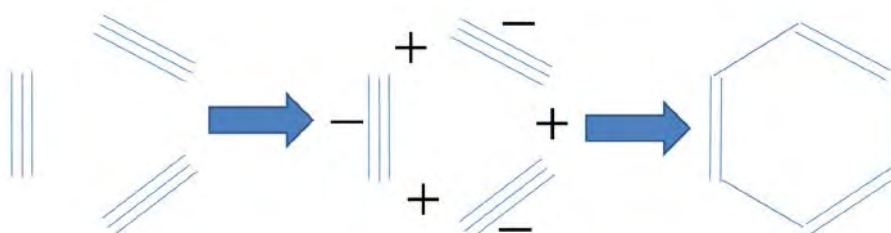


図 4-15 アセチレン3量体からベンゼンへの生成機構

それ以外にも多数の異性化経路が得られている。その一例として、MP2/6-311G(d,p) レベルでのベンゼン - Dewar Benzene - 直鎖状分子間の異性化経路を図 4-16 に示す。また、直鎖状分子への異性化経路以外にも環状異性体を含む様々な異性体への異性化経路が得られた。（図 4-17 参照）

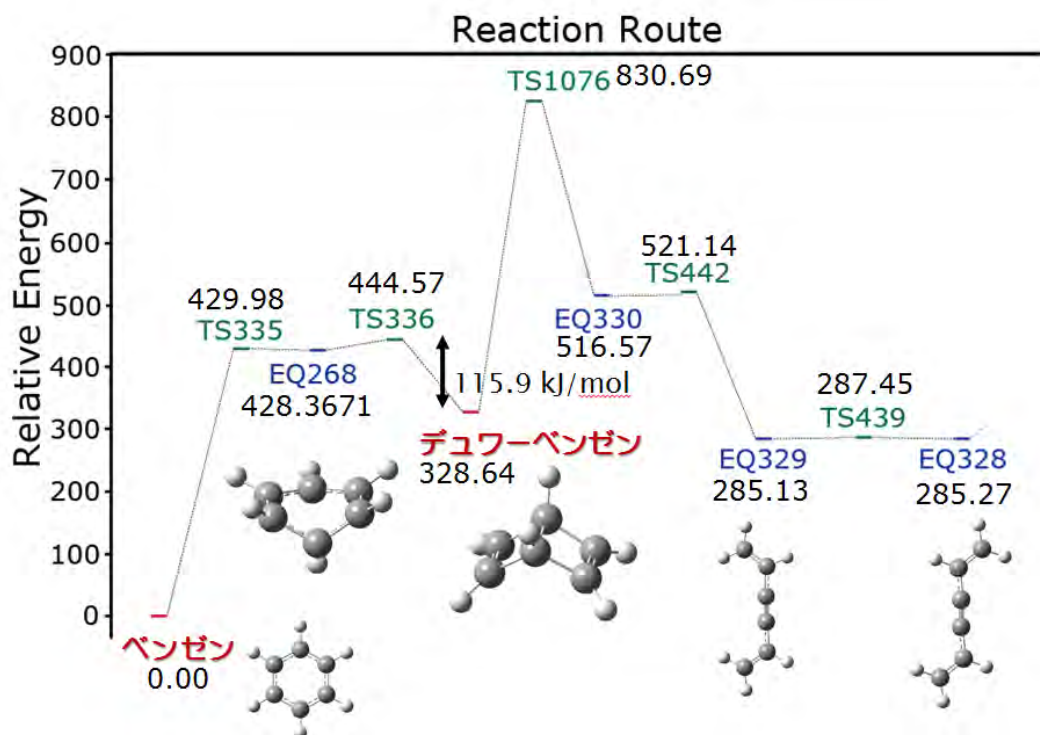


図 4-16 ベンゼン-デュワーベンゼン-直鎖状分子間の異性化経路

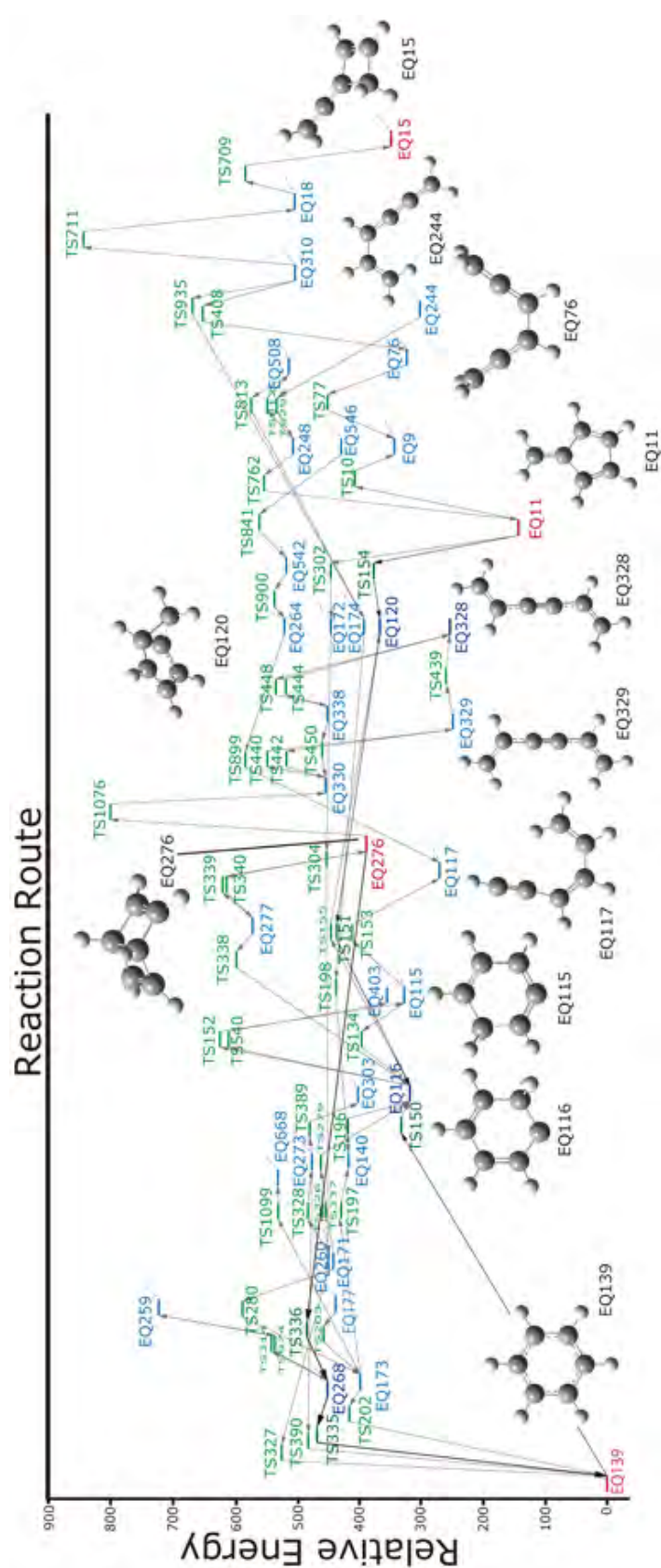
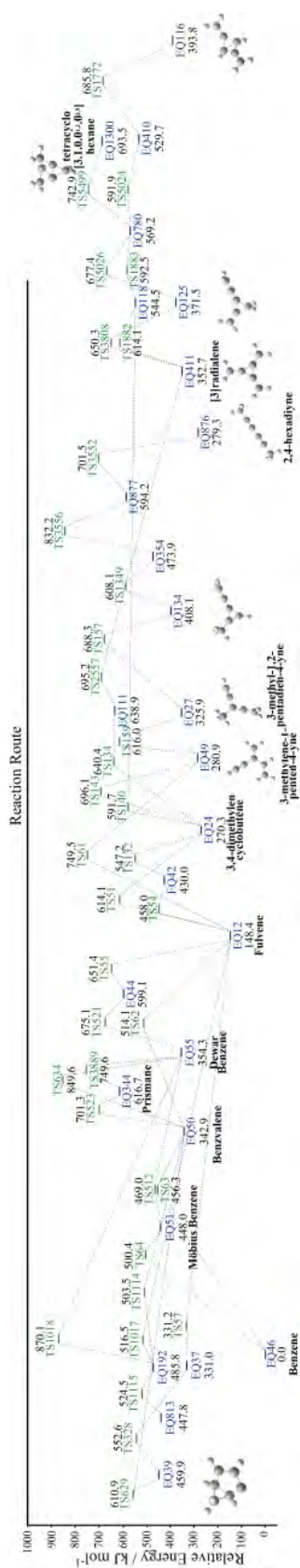


図 4-17 様々な異性体間の異性化経路例

5 結論

GRRM プログラム (ADDF 法) は従来異性体の探索などに多く用いられてきたが、山門、時子山、前田、大野は、これを DFT 法と組み合わせてユニットセル中に 4 個の炭素原子を配置した形に対して、結晶構造予測のための限定探索に用いた。⁴⁰

次に筆者はこの手法を 2 種類の元素を含む結晶に応用し窒化ホウ素について、ユニットセル中に窒素原子を 2 個、ホウ素原子を 2 個、ランダムに配置した初期構造を用いて探索を行った結果、ヘキサゴナルタイプの hBN 構造の新規結晶多形を 2 種類 4 個発見した。hBN の理論研究は今までも層の組み合わせを考え出し、理論的に多形を見出す研究などは報告されているが、今回得られた 2 種類の内の 1 種類 (1 個) である EQ6 は単純な層の組み合わせでは考えにくい複雑な積層構造を有していた。また、1 種類 3 個についても過去に報告の無い 6 層の組み合わせからなる積層構造であった。

しかし、これらの探索では炭素で 1 年間、窒化ホウ素で 5 ヶ月と非常に多くの時間を必要とした。そこで、筆者は半経験的プログラムである SCC-DFTB 法を ADDF 法と連結した GRRM/SCC-DFTB プログラムを開発した。このプログラムを用いて C_6H_6 の異性体を探索した結果、MP2 法を用いた時と比較して計算速度を 310 倍高速化することに成功した。ホルムアルデヒド分子の異性体を用いて探索した結果、安定なエネルギー領域において、DFT 法や MP2 法を用いた場合と比較しても遜色ない探索結果を得ることが出来ることを確認した。また、このプログラムは固体の結晶構造予測にも適用でき、従来行ったユニットセル中に炭素原子を 4 個ランダムに配置した初期構造から探索を開始し、DFT 法により見つかった安定構造を含む 6 個の新規結晶構造の候補を自動的に探索できた。また、得られた Rhombohedral Graphite や Diamond、Hexagonal Diamond、や K4 構造は従来報告されている結晶構造に概ね一致しており、相対エネルギーの関係もよく似た関係となっている。従って、初期探索に GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いることで高速に全面探索を行うことが可能となり、多くの新規結晶多形 (炭素原子の場合で 6 種類の新規な結晶多形) を得ることが出来るようになった。炭化水素の一つである C_6H_6 の限定探索及び全面探索を行った。

炭化水素分子の一つ、 C_6H_6 を対象とした異性体探索では最安定構造であるベンゼンを含む約 7000 個の EQ が約 1 年と数ヶ月の計算で自動的に得られ、異性体数をエネルギーに対してプロットするとほぼ滑らかな曲線が得られた。また、計算された TS は 26663 個であった。B3LYP/6-311G(d,p) レベルで構造最適化を行うと、その 7062 個の EQ がおよそ 1/3 の 2004 個に EQ が減った。この 2003 個の内訳は (1) 212 個の原子価異性体 (Valence isomer)、(2) 928 個の 1

個またはそれ以上の原子で原子価を満たしていない非原子価異性体、(3) 798 個の 2 組のファンデルワールス接触した分子クラスター wbf2、(4) 66 個の wbf3 の合計 4 種類から成っていた。今回得られた非原子価異性体の中で通常の 4 価を超えている可能性がある炭素原子を含む異性体が得られている。これらの異性体はカルベンカビラジカルのどちらかであり、22 個得られていた。それらの中で 3 個の形式的な超原子価は Dinadayalane 等も探索している。今回探索した中で、EQ51 はベンゼンから Dewar Benzen への中間体として得られている。 C_6H_6 の代表的な異性体であるベンゼン、ベンズバレン、プリズマン、Dewar Benzen、フルベンの合計 5 個を繋ぐ異性化経路が B3LYP/6-311G(d,p) レベルで見つかった。また、興味深いことに、アセチレン 3 分子からベンゼンへの合成経路も見つかった。この経路は触媒が無くても直接的にベンゼンを合成することが出来ることを示唆している。

以上のように、GRRM/SCC-DFTB プログラムを開発したことで、今まで探索が困難であった分子や結晶の新しい異性体や新規結晶多形を探索することが出来るようになり、それらの探索から様々な合成ルートを探索できるようになった。

引用文献

-
- ¹ a) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277. b) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742. c) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8933.
- ² H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno, *Chem. Lett.*, **2016**, 45(3) (accepted; DOI: 10.1246/cl.151114).
- ³ M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 7260.
- ⁴ H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 702.
- ⁵ H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1284.
- ⁶ K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363-368
- ⁷ a) F. Jansen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**
b) F. Jansen, *Introduction to Computational Chemistry Second Edition*, Wiley, Chichester, **2007**
- ⁸ a) J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1286. b) J. C. Schön, M. Jansen, *Zeitschrift für Kristallographie* **2001**, 216, 307. c) M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3746.
- ⁹ Koichi Ohno and Satoshi Maeda, *Mol. Sic.*, **2011**, 5, A0042
- ¹⁰ K. Ohno and S. Maeda, *Mol. Sci.*, **2011**, 5, A0042.
- ¹¹ a) K. Ishida, K. Morokuma, and A. L. P. Prmocki, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2153
b) K. Müller and L. D. Brown, *Theor. Chim. Acta*, **1979**, 53, 75 c) M. Page and J. W. McIver Jr., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 922 d) C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 2154 e) H. P. Hratchian and H. B. Schlegel, *J. Chem. Theory Comput.*, **2005**, 1, 61.
- ¹² a) H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.*, **2003**, 24, 1514 b) H. B. Schlegel, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, **2011**, 1, 790
- ¹³ S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3683-3701
- ¹⁴ a) H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.*, **1982**, 3, 214 b) Ö. Farkas and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 10806.
- ¹⁵ a) C. J. Cerjan and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 75, 2800 b) Pancíř, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1975**, 40, 1112-1118.
- ¹⁶ A. Banerjee, N. Adams, J. Simons and R. Shepard, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 52.
- ¹⁷ a) J. T. Golab, D. L. Yeager and P. Jørgensen, *Chem. Phys.*, **1983**, 78, 175 b) T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 182, 503 c) P. Culot, G. Dive, V. H. Nguyen and J. M. Ghuysen, *Theor. Chim. Acta*, **1992**, 82, 189.
- ¹⁸ (a) D. M. Hayes and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **1972**, 12, 539 (b) R. L. Jaffe, D. M. Hayes and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 60, 5108.
- ¹⁹ S. K. Burger and P. W. Ayers, *J. Chem. Theory Comput.*, **2010**, 6, 1490.
- ²⁰ T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, *Chem Phys. Lett.*, **1977**, 49, 225.
- ²¹ M. J. S. Dewar, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1984**, 80-227.
- ²² R. Elber and M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 149, 375.
- ²³ I. V. Inova and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 6377.
- ²⁴ G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 9901.

-
- ²⁵ W. E. W. Ren and E. Vanden-Eijnden, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2002**, 66, 052301.
- ²⁶ B. Peters, A. Heyden, A. T. Bell and A. Chakraborty, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 7877.
- ²⁷ (a) J. Pancíř, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1975**, 40, 1112-1118 (b) M. V. Basilevsky and A. G. Shamov, *Chem. Phys.*, **1981**, 60, 347 (c) M. V. Basilevsky, *Chem. Phys.*, **1982**, 67, 337 (d) D. J. Rowe and A. Ryman, *J. Math. Phys.*, **1982**, 23, 732 (e) D. K. Hoffman, R. S. Nord and K. Ruedenberg, *Theor. Chim. Acta*, **1986**, 69, 265 (f) P. Jørgensen, H. J. A. Jemsem and T. Helgaker, *Theor. Chim. Acta*, **1988**, 73, 55 (g) W. Quapp, *Theor. Chim. Acta*, **1989**, 75, 447 (h) H. B. Schlegel, *Theor. Chim. Acta*, **1992**, 83, 15 (i) J.-Q. Sun. and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 9707 (j) K. Bondensgård and F. Hensen, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 8025.
- ²⁸ (a) H. L. Davis, D. J. Wales and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 4308 (b) C. J. Tsai and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11227 (c) J. P. K. Doye and D. J. Wales, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **1997**, 40, 194 (d) D. J. Wales, J. P. K. Doye, M. A. Miller, P. N. Mortenson and T. R. Walsh, *Adv. Chem. Phys.*, **2000**, 115, 1.
- ²⁹ (a) W. Quapp, M. Hirsch, O. Imig and D. Heidrich, *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, 19, 1087 (b) J. M. Bofill and J. M. Anglada, *Theor. Chem. Acc.*, **2001**, 105, 463 (c) R. Crehuet, J. M. Bofill and J. M. Anglada, *Theor. Chem. Acc.*, **2002**, 107, 130 (d) M. Dallos, H. Lischka, E. V. D. Monte, M. Hirsch and W. Quapp, *J. Comput. Chem.*, **2002**, 23, 576 (e) M. Hirsch and W. Quapp, *J. Comput. Chem.*, **2002**, 23, 887 (f) M. Hirsch and W. Quapp, *THEOCHEM*, **2004**, 683, 1.
- ³⁰ K. M. Westerberg and C. A. Fluodas, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 9259.
- ³¹ S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3683-3701.
- ³² a) S. Maeda and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 241102 b) S. Maeda and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7, 2335.
- ³³ Fukui, K., *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 363-368
- ³⁴ K. Müller, L. D. Brown, *Theor. Chim. Acta*, **1979**, 53, 75-93.
- ³⁵ a) S. Maeda, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 174306 b) S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem., A* **2007**, 111, 4527.
- ³⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision (Revision A.02)*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

-
- ³⁷ K. Ohno, H. Tokoyama, H. Yamakado, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, 635, 180-184
- ³⁸ K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, H. Tokoyama, H. Yamakado, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, 639, 178-182
- ³⁹ Maeda, S. and Ohno, K., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 4527-4534
- ⁴⁰ a) H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda, and K. Ohno *Chem. Phys. Lett.* (to be submitted) b) H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda, and K. Ohno, *APCTCC-4 (21-23 Dec. 2009, Port Dickson, Malaysia) abstracts*, **2009**, PP54.
- ⁴¹ D. Porezag et al., *Phys. Rev.*, **1995**, B51, 12947
- ⁴² Employed CPU is Intel(R) Xeon(R) X5650 2.67GHz.
- ⁴³ J. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201.
- ⁴⁴ R. Pease, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 356.; R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 73.
- ⁴⁵ T. Ishii, T. Sato, Y. Sekikawa, M. Iwata, *J. Cryst. Growth* **1981**, 52, 285.; R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux, in *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, ed. by M. Jansen, *Springer Berlin Heidelberg*, **2002**, Vol. 102, Chap. 1, pp. 1.
- ⁴⁶ F. P. Bundy, R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 1144.; F. P. Bundy, J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3437.
- ⁴⁷ R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 956.; P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1997**, 21, 47.
- ⁴⁸ H. Shigeo, H. Lian-Long, A. Minoru, *Japanese Journal of Applied Physics* **1995**, 34, L1612.
- ⁴⁹ K. Kobayashi, S. Komatsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, 76, 113707.
- ⁵⁰ K. Kobayashi, S. Komatsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009**, 78, 044706.
- ⁵¹ Z. Li, F. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 869.
- ⁵² B. Wen, J. Zhao, R. Melnik, Y. Tian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14565.
- ⁵³ C. He, L. Sun, C. Zhang, X. Peng, K. Zhang, J. Zhong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 10967.
- ⁵⁴ X. Zhang, Y. Wang, J. Lv, C. Zhu, Q. Li, M. Zhang, Q. Li, Y. Ma, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 114101.
- ⁵⁵ a) J. Xue, Z. Jijun, A. Rajeev, *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, 25, 122204. b) J. Long, C. Shu, L. Yang, M. Yang, *J. Alloys Compd.* **2015**, 644, 638.
- ⁵⁶ Z. Zhang, M. Lu, L. Zhu, L. Zhu, Y. Li, M. Zhang, Q. Li, *Phys. Lett. A* **2014**, 378, 741.
- ⁵⁷ G. Yang, B. F. Chen, *J. Alloys Compd.* **2014**, 598, 54.
- ⁵⁸ S. Zhang, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18216.
- ⁵⁹ X. Zhang, Y. Wang, J. Lv, C. Zhu, Q. Li, M. Zhang, Q. Li, Y. Ma, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 114101.
- ⁶⁰ B. Wen, J. Zhao, R. Melnik, Y. Tian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14565.
- ⁶¹ G. Éric, S. Gang, Z. Qing-Rong, *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, 25, 125504.
- ⁶² D. L. Strout, *J. Phys. Chem., A* **2000**, 104, 3364.
- ⁶³ a) V. V. Pokropivny, V. L. Bekenev, *Semiconductors* **2006**, 40, 636 b) V. V. Pokropivny, A. S. Smolyar, A. V. Pokropivny, *Physics of the Solid State* **2007**, 49, 591.
- ⁶⁴ C.-Y. Niu, J.-T. Wang, *Phys. Lett. A* **2014**, 378, 2303.
- ⁶⁵ N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* **1995**, 269, 966.
- ⁶⁶ Y. Li, J. Hao, H. Liu, S. Lu, J. S. Tse, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 115, 105502.
- ⁶⁷ M. Halo, C. Pisani, L. Maschio, S. Casassa, M. Schütz, D. Usvyat, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 035117.

- ⁶⁸ K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Journal of Physics: Conference Series* **2008**, 117, 012014.; J. C. Schön, K. Doll, M. Jansen, *physica status solidi (b)* **2010**, 247, 23.; K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 6128.; K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 144110.
- ⁶⁹ O. Hassel, *Norsk Geologisk Tidsskrift* **1927**, 9, 266.
- ⁷⁰ A. Brager, *Acta Physicochim U.R.S.S.* **1937**, 7, 699.
- ⁷¹ P. P. Ewald, C. Hermann, *Strukturbericht. Editor, Edwards Brothers, Incorporated*, **1931**, pp. 818.
- ⁷² a) R. S. Pease, *Nature* **1950**, 165, 722 b) R. Pease, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 356.
- ⁷³ a) S.-P. Gao, *Solid State Commun.* **2012**, 152, 1817 b) K. Kobayashi, K. Watanabe, T. Taniguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, 76, 104707.
- ⁷⁴ T. Ishii, T. Sato, Y. Sekikawa, M. Iwata, *J. Cryst. Growth* **1981**, 52, 285.
- ⁷⁵ F. P. Bundy, R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 1144.
- ⁷⁶ F. P. Bundy, J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3437.
- ⁷⁷ R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 26, 956.
- ⁷⁸ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200-1211.
- ⁷⁹ B. Aradi, et al., *J. Phys. Chem.*, **2007**, 111, 5678-5684
- ⁸⁰ H. Isobe, K. Nakamura, S. Hitosugi, S. Sato, H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno, H. Kono, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2746.
- ⁸¹ M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265.
- ⁸² A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024-10035
- ⁸³ a) T. Sunada, *Notice of the American Mathmaterial Society* **2008**, 55, 208 b) M. Itoh, M. Kotani, H. Naito, T. Sunada, Y. Kawazoe, T. Adschiri, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 0557031 c) M. Itoh, S. Takami, Y. Kawazoe, T. Adschiri, *Mater. Sci.* **2009**, 1 d) Y. Yao, J. Tse, J. Sun, D. Klug, R. Martoňák, T. Iitaka, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 2296011 e) M. Itoh, S. Takami, Y. Kawazoe, T. Adschiri, *Mater. Sci.* **2010**, 1 f) B. Wen, S. Takami, Y. Kawazoe, T. Adschiri, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 506, 175.
- ⁸⁴ Kukesh J. S., Pauling L., *American Mineralogist*, **1950**, 35, 125
- ⁸⁵ M. Itoh, M. Kotani, H. Naito, T. Sunada, Y. Kawazoe, T. Adschiri, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, 055703
- ⁸⁶ Yeh C., Lu Z., Froyen S., Zuger A., *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 10086
- ⁸⁷ Thewlis and A. R. Davey, *Philos. Mag.*, **1956**, 1, 409
- ⁸⁸ Fayos J., *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, 148, 278-285
- ⁸⁹ a) P. György, *Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1935**, 201, 1167 b) G. Pólya, *Helv. Chim. Acta* **1936**, 19, 22 c) G. Pólya, *Acta Mathematica* **1937**, 68, 145.
- ⁹⁰ a) A. T. Balaban, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1985**, 25, 334 b) A. T. Balaban, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 1409 c) A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **1973**, 18, 635 d) A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **1966**, 11, 1097.
- ⁹¹ a) H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 2332. b) H. Hosoya, K. Kawasaki, K. Mizutani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 3415. c) H. Hosoya, K. Hosoi, I. Gutman, *Theor. Chim. Acta* **1975**, 38, 37. d) H. Hosoya, in *Advances in the Theory of Benzenoid Hydrocarbons in Topics in Current Chemistry*, ed. by I. Gutman, S. J. Cyvin, Springer Berlin Heidelberg, **1990**, Vol. 153, Chap. 13, p. 255. doi:10.1007/3-540-51505-4_27.
- ⁹² a) I. Gutman, N. Trinajstić, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1976**, 91, 203. b) I. Gutman, J. H. Potgieter, *Hem. Pregl.* **1992**, 33, 106. c) I. Gutman, J. H.

- Potgieter, *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 222.
- ⁹³ I. Gutman, J. H. Potgieter, *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 222.
- ⁹⁴ R. Grund, A. Kerber, R. Laue, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **1992**, 27, 87.
- ⁹⁵ a) C. Benecke, R. Grund, A. Kerber, R. Laue, T. Wieland, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 403 b) T. Wieland, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1995**, 35, 220 c) R. Grund, A. Kerber, R. Laue, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **1992**, 27, 87 d) C. Benecke, R. Grund, R. Hohberger, A. Kerber, R. Laue, T. Wieland, *Anal. Chim. Acta* **1995**, 314, 141. e) Molgen, <http://www.molgen.de/>.
- ⁹⁶ T. C. Dinadayalane, U. D. Priyakumar, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem., A* **2004**, 108, 11433.
- ⁹⁷ a) J. Jeevanandam, R. Gopalan, *ChemInform* **1997**, 28, no. b) J. Jeevanandam, R. Gopalan., *J. Indian Chem. Soc.* **1996**, 73, 109.
- ⁹⁸ a) R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, J. H. van Lenthe, *Theochem* **1999**, 492, 217. b) R. P. Johnson, K. J. Daoust, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7381.
- ⁹⁹ A. M. Mebel, M. C. Lin, D. Chakraborty, J. Park, S. H. Lin, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 8421. b) V. V. Kislov, T. L. Nguyen, A. M. Mebel, S. H. Lin, S. C. Smith, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 7008. c) A. M. Mebel, S. H. Lin, X. M. Yang, Y. T. Lee, *J. Phys. Chem., A* **1997**, 101, 6781.
- ¹⁰⁰ L. K. Madden, A. M. Mebel, M. C. Lin, C. F. Melius, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, 9, 801.
- ¹⁰¹ M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1825**, 115, 440.
- ¹⁰² M. A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, 3, 98.
- ¹⁰³ a) J. Dewar, *Proc. Royal. Soc. Edinburg* **1866-1867**, VI, 82. b) E. E. Van Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3789.
- ¹⁰⁴ A. K. L. Claus, in *Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie*, Freiburg, **1867**, p. S. 207.
- ¹⁰⁵ a) A. Ladenburg, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1874**, 172, 331. b) A. Claus, *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft zu Berlin* **1882**, 15, 1405. c) A. Ladenburg, *Journal of the Chemical Society*, Abstracts **1883**, 44, 51. d) A. Ladenburg, *Journal of the Chemical Society*, Abstracts **1888**, 54, 1181. e) A. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1889**, 40, 69. f) A. Baeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1890**, 258, 145. g) A. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1890**, 42, 260. h) A. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1891**, 44, 312. i) A. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1891**, 43, 321. j) A. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1892**, 45, 1. k) A. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1892**, 46, 546. l) A. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1893**, 48, 576. m) A. Claus, *Journal für Praktische Chemie* **1894**, 49, 505. n) G. N. Vis, *Journal für Praktische Chemie* **1900**, 62, 127. o) E. Hjelt, *Kollektion Naturwissenschaften und Technik* **2006**, 3, 1.
- ¹⁰⁶ a) A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. Berlin* **1869** (Januar-Juni), 2, 140. b) A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. Berlin* **1872** (Januar-Juuni), 5, 322.
- ¹⁰⁷ a) M. P. Satchell, B. E. Stacey, *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1971**, 468. b) A. Baeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1890**, 258, 145.
- ¹⁰⁸ a) H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 5259. b) E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, 43, 752.
- ¹⁰⁹ a) A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 140. b) A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 322.
- ¹¹⁰ T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2738.

-
- ¹¹¹ T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3782. b) E. Hückel, *Z. Elektrochem.* **1937**, 43, 752.
- ¹¹² J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. Berlin* **1900** (Januar-April), 33, 666.
- ¹¹³ E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 41.
- ¹¹⁴ H. Hopf, H. Musso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 680.
- ¹¹⁵ a) J. H. Davis, K. J. Shea, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1499. b) W. E. Billups, M. M. Haley, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1711. c) W. E. Billups, M. M. Haley, R. Boese, D. Bläser, *Tetrahedron* **1994**, 50, 10693. d) M. G. Reinecke, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 859.
- ¹¹⁶ W. C. Shakespeare, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8578.
- ¹¹⁷ a) M. Christl, M. Braun, in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry: Organic Stress and Reactivity in NATO ASI Series*, ed. by A. de Meijere, S. Blechert, Springer Netherlands, **1989**, Vol. 273, Chap. 9, p. 121. doi:10.1007/978-94-009-0929-8_9. b) M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 473.
- ¹¹⁸ a) H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 732. b) H. Hopf, *Chem. Ber.* 1971, 104, 3087.
- ¹¹⁹ a) W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3308 b) C. H. Miller, W. Tang, R. S. Tranter, K. Brezinsky, *J. Phys. Chem., A* **2006**, 110, 3605.
- ¹²⁰ H. Maurer, H. Hopf, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 2702.
- ¹²¹ U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 848.
- ¹²² a) P. A. Waitkus, E. B. Sanders, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6318 b) P. A. Waitkus, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 181.
- ¹²³ G. J. Snyder, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1774.
- ¹²⁴ M. Diedenhofen, V. Jonas, G. Frenking, *J. Mol. Struct.* **2000**, 556, 23.
- ¹²⁵ J. Chandrasekhar, *Resonance* **1996**, 1, 80.
- ¹²⁶ H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, *Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science 2013 at Kyoto Japan*, **2013**, 1P114
- ¹²⁷ a) A. M. Mebel, M. C. Lin, D. Chakraborty, J. Park, S. H. Lin, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 8421. b) V. V. Kislov, T. L. Nguyen, A. M. Mebel, S. H. Lin, S. C. Smith, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 7008 c) B. M. Jones, F. Zhang, R. I. Kaiser, A. Jamal, A. M. Mebel, M. A. Cordiner, S. B. Charnley, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, 108, 452. d) J. A. Miller, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 7783.

本論文に関連した学術論文

1. H. Tokoyama, H. Yamakado and K. Ohno,
"An Automated Exploration of Hexagonal Boron Nitride Structures
by Using Quantum Chemical Calculations", *Chemistry Letters* **2016**,
45(3) (accepted; DOI: 10.1246/cl.151114).
2. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
"Isomers of Benzene on Its Global Network of Reaction Pathways",
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2015**, 88(9), 1284-1290.
3. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
"Exploration of Isomers of Benzene by GRRM/SCC-DFTB",
Chemistry Letters, **2014**, 43, 702-704.

本論文に関連した講演目録

国際会議：

1. H. Tokoyama, H. Yamakado, and K. Ohno,
"Direct generation process of benzene from three acetylene molecules searched by the GRRM method",
31st Symposium on chemical kinetics and dynamics 2015 (3-5 Jun. 2015, Hokkaido, Japan) abstracts, 2P26 (Poster session).
2. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno,
"Scaled Hypersphere Search of reaction pathways by SCC-DFTB method: Isomerization reactions of Glycine ($C_2O_2NH_5$)",
29th Symposium on chemical kinetics and dynamics 2013 (5-7 Jun. 2013, Miyagi, Japan) abstracts, 1P8 (Poster session).
3. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno,
"Searching for Isomers of Carbon Clusters by SCC-DFTB Method with the Scaled Hypersphere Search Method",
14th ICQC 2012 (25-30 Jun. 2012, Boulder, Colorado, USA) abstracts, IV-48 (Poster session).
4. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno,
"Finding crystal structures by the Scaled Hypersphere Search method: Acceleration of the automated search using DFTB+",
WATOC 2011 (17-22 Jul. 2011, Santiago de copmpostela, Spain) abstracts, PIII-065 (Poster session).
5. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno,
"Search for crystal structures of Boron Nitride (BN) by using the SHS method",
PacifiChem 2010 (15-20 Dec. 2010, Honolulu, HAWAII) abstracts, 590, P159 (Poster session).
6. A. Ikeda, M. Kanno, H. Tokoyama, H. Yamakado, and K. Ohno,
"Near-infrared induced ultrafast conversion from polyhydroxy fullerenes to graphene nanoflakes",
30st Symposium on chemical kinetics and dynamics 2014 (4-6 Jun. 2014, Hyogo, Japan) 2P27 (Poster session).
7. H. Yamakado, H. Tokoyama, Y. Sawada, Y. Kodaya, S. Maeda, and K. Ohno,
"Crystal Structure Prediction by using the GRRM method",
5th JCSI 2013 (3 Dec. 2013, Nara, Japan) abstracts, PIa-11 (Poster session).
8. Yu Sawada, H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno,

"Crystal structure prediction of LiH and LiF by using the SHS method",
14th ICQC 2012 (25-30 Jun. 2012, Boulder, Colorado, USA) abstracts, IV-63
(Poster session).

9. H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda, and K. Ohno,
"A method of automated search for crystal structures - New structures of
carbon crystal -",
WATOC 2011 (17-22 Jul. 2011, Santiago de compostela, Spain) abstracts,
PIII-067 (Poster session).
10. H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda, and K. Ohno,
"Crystal structure prediction by using the SHS method",
PacifiChem 2010 (15-20 Dec. 2010, Honolulu, HAWAII) abstracts, 606, P159
(Poster session).
11. H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda, and K. Ohno,
"Prediction of crystal structures by using the SHS method",
APCTCC-4 (21-23 Dec. 2009, Port Dickson, Malaysia) abstracts, PP54 (Poster
session).

依頼講演：

12. H. Tokoyama,
"GRRM/SCC-DFTB プログラムを用いた異性化経路探索と結晶構造予測",
IQCE 量子化学探索講演会 2015 (29 Nov. 2015, Tokyo, Japan) (Oral session).

国内学会：

2015

13. H. Tokoyama, H. Yamakado, and K. Ohno,
"多角柱型炭素一次元周期構造の探索",
第18回 理論化学討論会 2015 (20-22 May 2015, Osaka, Japan) 2P07 (Poster
session).

2014

14. H. Tokoyama, H. Yamakado, and K. Ohno,
"GRRM/SCC-DFTB 法による C₆H₆ の異性化経路探索とその平衡構造の構造最適化",
第8回 分子科学討論会 2014 (21-24 Sept. 2014, Hiroshima, Japan), 2P101
(Poster session).
15. H. Tokoyama, H. Yamakado, and K. Ohno, "GRRM を用いたホルムアデヒド分子

の異性化経路探索 - 16 種類の計算レベルによる比較 -",
SRPS 2014 (20 Sept. 2014, Hiroshima, Japan) (Poster session).

2013

16. H. Tokoyama, H. Yamakado, and K. Ohno,
"GRRM - SCC-DFTB 法による Si₆H₆ 及び C₆H₆ の異性化経路探索",
第 7 回 分子科学討論会 2013 (24-27 Sept. 2013, Kyoto, Japan) 1P114 (Poster session).
17. H. Tokoyama, H. Yamakado, and K. Ohno,
"GRRM - SCC-DFTB 法による X₆H₆ (X = C, Si) の異性化経路探索",
SRPS 2013 (27 Sept. 2013, Kyoto, Japan) (Oral session).
18. H. Tokoyama, H. Yamakado, and K. Ohno,
"SCC-DFTB 法による反応経路の超球面探索: C₆₀ の異性化反応",
日本化学会第 93 春季年会 (2013) (22-25 Mar. 2013, Shiga, Japan) 2G3-09 (Oral session).

2012

19. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
"超球面探索法に SCC-DFTB 法を用いた異性体の探索 - 炭素原子クラスター及び炭化水素 -",
SRPS 2012 (21 and 22 Sept. 2012, Tokyo, Japan) (Poster session).
20. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
"超球面探索法に SCC-DFTB 法を用いた炭素原子クラスター及び炭化水素の異性体の探索",
第 6 回 分子科学討論会 2012 (18-21 Sept. 2012, Tokyo, Japan) 3E09 (Oral session).
21. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
"超球面探索法に SCC-DFTB 法を用いた C₂₀ 異性体の探索",
日本化学会第 92 春季年会 2012 (25-28 Mar. 2012, Tokyo, Japan) 1PC-213 (Poster session).
22. Y. Sawada, H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
"超球面探索法による LiH の結晶構造予測",
日本化学会第 92 春季年会 2012 (25-28 Mar. 2012, Tokyo, Japan) 1PC-212 (Poster session).

2011

23. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
“超球面探索法を用いた結晶構造予測の DFTB+を用いた高速化”,
第 5 回 分子科学討論会 2011 (20-23 Sept, 2011, Hokkaido, Japan) 2E17 (Oral session).
24. H. Yamakado, H. Tokoyama, Y. Sawada, S. Maeda and K. Ohno,
“超球面探索法を用いた結晶構造予測 -イオン結晶、AlN、Si-”,
第 5 回 分子科学討論会 2011 (20-23 Sept, 2011, Hokkaido, Japan) 4C16 (Oral session).
25. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
“超球面探索法を用いた異性体探索の DFTB+を用いた高速化”,
日本化学会第 91 春季年会 2011 (26-29 Mar. 2011, Kanagawa, Japan) 1F3-47 (Oral session).
26. H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda and K. Ohno,
“炭素結晶の新構造 -超球面探索法を用いた予測-”,
日本化学会第 91 春季年会 2011 (26-29 Mar. 2011, Kanagawa, Japan) 1D5-06 (Oral session).

2010

27. H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno,
“超球面探索法を用いた窒化ホウ素の結晶構造予測”,
第 4 回分子科学討論会 2010 (14-17 Sept. 2010, Osaka, Japan) 4P-032 (Poster session).
28. H. Yamakado, H. Tokoyama, Y. Sawada, S. Maeda and K. Ohno,
“超球面探索法を用いた結晶構造予測 (3)”,
第 4 回分子科学討論会 2010 (14-17 Sept. 2010, Osaka, Japan) 1E14 (Oral session).
29. H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda and K. Ohno,
“超球面探索法を用いた結晶構造予測 (2)”,
日本化学会第 90 春季年会 2010 (26-29 Mar. 2010, Osaka, Japan) 3E1-42 (Oral session).

2009

30. H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda and K. Ohno,
“分子軌道法を用いた結晶構造の予測”,
第 3 回 分子科学討論会 2009 (21-24 Sept. 2009, Nagoya, Japan) 2P133

(Poster session).

謝辞

研究を行う上で、多くの御助言を頂き、また、適切な御指導をして下さいました山門英雄准教授には深く感謝致します。また、共同研究者である東北大学名誉教授の大野公一先生、北海道大学の前田理准教授にも多くの御助言を頂き、また、適切な御指導をして下さった事を心から感謝致します。同じく共同研究者である奥野恒久准教授、田端秀行氏、澤田裕氏にお世話になり感謝致します。また、本研究で使用させて頂いた東北大学の計算機サーバーの使用にて東北大学の岩本武明教授にお世話になり感謝致します。その計算機サーバーの使用及び GRRM プログラムについて等で東北大学の長田有人氏にお世話になり感謝致します。同じく、本研究で自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターの電子計算機を使用させて頂いており感謝致します。また、石田俊正准教授並びに京都大学福井謙一研究センターの皆様にも御助言、適切な御指導をして下さり感謝申し上げます。DFTB+ プログラム等に関して名古屋大学の Stephan Irle 教授及び西村好史氏及び西本佳央氏、そして、北海道大学の山崎馨氏に御助言を頂き、感謝致します。また、共同研究者である東北大学の河野裕彦教授及び中村公亮氏及び東北大学理学研究科数理化学研究室内の皆様にも深く感謝いたします。また、GRRM 関係におきまして東北大学の岸本直樹准教授及び常盤恭樹氏、原山麻奈美氏及び東北大学理論学研究室の皆様にも深く感謝いたします。GRRM 全般について、北海道大学の武次徹也教授及び原淵祐氏及び北海道大学理学研究院量子化学研究室内の皆様にも深く感謝いたします。

研究全般にわたり田中一郎教授、篠塚雄三教授に大変お世話になりました事を深く感謝いたし、御礼申し上げます。X 線結晶構造解析において御世話になりました橋本正人教授に御礼申し上げます。元素分析及び NMR 測定において御世話になりました大須賀秀次准教授およびソフトマテリアル設計グループの皆様にも深く感謝いたします。今回、学科所有の計算機 (eigen1~3) を使わせて頂きました。その管理をされている宇野和行准教授ならびに御世話になった方々に感謝いたします。赤外線吸収スペクトルの測定で御世話になりました伊東千尋教授ならびにアクティブマテリアルグループの皆様にも心から感謝いたします。

最後になりましたが本研究を行うにあたり、物理化学グループの皆様と活発な議論を行うことが出来たことと皆様の多くの御協力に感謝いたします。